**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS DE Pb, Sr, H e O COMO TRAÇADORES DA RECARGA
E DA CONTAMINAÇÃO DE AQÜÍFEROS METROPOLITANOS: UM EXEMPLO DA
BACIA DO ALTO TIETÊ.**

Veridiana Teixeira de Souza Martins

Orientadora: Profa. Dra. Marly Babinski

Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO

2008

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Martins, Veridiana Teixeira de Souza

Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como
traçadores da recarga e da contaminação de
aqüíferos metropolitanos: um exemplo da Bacia do
Alto Tietê / Veridiana Teixeira de Souza Martins. -
São Paulo, 2008.

xi, 220 f. : il.

Tese (Doutorado) : IGc/USP

Orient.: Babinski, Marly

1. Isótopos 2. Recarga de Aquíferos I. Título

*“É preciso amor pra poder pulsar,
é preciso paz para poder seguir
e é preciso a chuva para florir”
(Almir Sater & Renato Teixeira)*

*Ao Marcelo, meu amor e minha paz,
Ao Felipe, nossa flor.*

AGRADECIMENTOS

Muitas foram as pessoas e Instituições que direta ou indiretamente, por muito ou por pouco tempo, colaboraram com a realização deste trabalho. Todos foram fundamentais!

Agradeço muito à minha orientadora, Profa. Dra. Marly Babinski, que me deu a oportunidade de trilhar um novo e maravilhoso caminho, com esse projeto, e me ensinou muito mais do que ciência. Sua dedicação e cuidado com a pesquisa são e sempre serão um exemplo para mim.

Com a mesma intensidade gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Ricardo Hirata, co-orientador desta tese e idealizador do projeto-pai desta pesquisa (recarga na BAT). Foi imensamente importante para a minha formação como pesquisadora e como pessoa as discussões e observações levantadas durante todo o trabalho.

Considero um privilégio ter tido os dois como orientadores, podendo desfrutar da experiência e sabedoria que possuem, com a permissão, por ser aluna, de realmente dar trabalho.

A execução desta tese não seria possível sem os fomentos fornecidos pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), através do auxílio à pesquisa nº 02/07202-3 e da bolsa de estudos (processo nº 04/05360-6). Ao Instituto de Geociências e ao Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da USP devo o apoio institucional, fundamental para a tranqüila decorrência da pesquisa.

Agradeço também a colaboração da Profa. Dra. Maria do Rosário Zucchi, do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, que viabilizou as análises de deutério e a Profa Maria Helena B. Maia de Hollanda (IGc-USP), que nos colocou em contato e viabilizou também as análises de oxigênio. Ao Sr. Adilson Nazário e demais funcionários do Centro de Gerenciamento de Emergências (CGE) da Prefeitura Municipal de São Paulo, agradeço a disponibilização dos dados meteorológicos da Vila Eutália. Ao Wagner J. Marcelino de Lima agradeço o cuidado que teve nas coletas de chuva e medições de NA, ele foi nossos braços e nossos olhos na Vila Eutália. Sou muito grata também ao Prof. Pedro Alem Sobrinho (EPUSP), que prontamente se disponibilizou a me mostrar em campo a localização dos encanamentos de esgoto em frente ao CRUSP e emprestar material não disponível na biblioteca. Ao Prof, Renato de Moraes agradeço pelo apoio dado logo antes da impressão.

Agradeço também à todos os pesquisadores envolvidos no projeto de recarga da BAT, os professores Teodoro Ribeiro de Almeida, José D. Faraco Gallas, Fabio Taioli e Alain Veron; os colegas Sidney Scheberle, Otávio Gandolfo, João Paulino Dias, Maurício Bertachini e Ingo Wahnfried. Em especial agradeço à colega Juliana Baitz Viviani-Lima, irmã de projeto, companheira nos trabalhos de campo, nas intermináveis etapas de laboratório e no caótico trânsito de São Paulo, pela paciência e dedicação.

Gostaria também de agradecer aos professores das disciplinas que cursei durante o doutorado, que contribuíram muito para o embasamento teórico e prático da tese, não só com as aulas, a Profa. Sonia Barros de Oliveira, Prof. Reginaldo Bertolo, Prof. Raphael Hypolito e Prof Everton Oliveira. Ao Prof. Ivo Karmann (IGc-USP) e à Profa. Leila Soares (IAG-USP) agradeço pelas excelentes sugestões e observações feitas na qualificação e após. Agradeço aos Prof. Marcelo Rocha e Daniel Atencio (IGc-

USP), pelas discussões de estatística e mineralogia, respectivamente. Agradeço também ao Prof. Carlos Alberto de Bragança Pereira (IME-USP), que me indicou referências bibliográficas de estatística. Também agradeço aos meus eternos professores Wilson Teixeira, Colombo Gaeta Tassinari e Maria Cristina Mota de Toledo, pelo apoio que sempre me deram.

À todo o pessoal do CPGeo, cujo apoio e convivência me ensinaram não só conhecimento científico, mas também humano, vários foram os ganhos e as perdas nesses 13 anos e vocês sempre estiveram ao meu lado. Obrigada à Ivone Sonoki, Helen Sonoki, Liliene Petronilho, Artur Onoe, Kei Sato, Walter Sproesser, Rodrigo, Mitzi, Vasco dos Loios, Vera Miranda e Nícia Zalaf. Também tenho muito à agradecer aos estagiários Edson, Kelly, Michelle e Fernanda, e à graduanda Júlia (em tempos de greve). À Izabel Ramos Ruiz, Solange Lucena Sousa, Cristiane Aily e Luis Henrique Mancini, que participaram diretamente das etapas de campo e/ou laboratório deste trabalho, agradeço muito, muito, muito!

Ao pessoal do CEPAS, Lucia Helena, Paulinho e Gisele, e ao pessoal dos Laboratórios do GMG, Sandra, Paulinho Mori, Margareth, Flavio, Marines, Ricardo e José Paulo, meu muito obrigado por tudo.

Nesse rol também incluo o pessoal da portaria, da biblioteca, da limpeza, da gráfica, do xérox, das secretarias e das seções de visual e desenho. Em especial agradeço ao Antonio do LIG e ao Tadeu (apoio acadêmico) pela ajuda com os problemas computacionais, à Thelma Samara, da seção de desenho pelas dicas sobre tabelas e à Ana Paula Cabanal e Magali Rizzo, da secretaria de pós-graduação, pela eterna paciência e seriedade. Agradeço também à todos que fazem esta instituição de ensino pulsar tranquilamente no seu dia a dia.

À todos os meus colegas de pós-graduação obrigada pelos ótimos momentos de reflexão, e descontração, que só no ambiente da pós é possível. Em especial quero agradecer à minha irmã de orientação e colega de sala Milene Freitas Figueiredo; aos colegas que me ajudaram com os mapas e me agüentaram, Alexandre (Tobias), Carlos Henrique Grohman (Guano), Samar Steiner, Letícia (Polegar) e Felipe; às valiosas colegas de tema Valeria Guimarães, Cíntia Helena Ravena Pinheiro e Simone Gióia, pelas trocas de referências bibliográficas e muito mais; ao colega Francisco William (Chico Bill) pelas ótimas conversas e indicações de referências sobre isótopos estáveis; e por fim aos colegas Bruno Calado, Claudia Passarelli, Lucelene Martins, Gaston Einrich, Rogério e todos que fizeram e fazem parte da minha história de vida na Geo.

Aos colegas do LAMO, Carlos Maldaner e Leonardo Marcolan, agradeço muito a renovada energia que me passaram no final deste trabalho, com as conversas e discussões sobre tudo, até hidrogeologia. Vocês foram importantes para o trabalho sair melhor. O mesmo vale para a Cris, pro Lalas, pra Alê, Luiz, Claudia, Mariana, Diego e Daphne.

Agradeço imensamente à minha família, cada um a seu modo fez parte desta tese, com textos, computadores, horas para cuidar do Felipe, ou simplesmente torcendo para que tudo desse certo. Obrigada pai, mãe, Dna Elisa, S. Caetano, Ju, Maurício, Érica e Sofia (nossa mais nova luz). Agradeço de coração ao meu marido Marcelo e ao meu filho Felipe, vocês foram a minha força.

EPÍGRAFE¹

“Vendo a grande necessidade que ha nesta cidade de hum chafariz, tanto para a commodidade, como para o bem da saúde dos seus habitantes, tenho determinado fazer toda a diligencia para concluir esta importante obra do próximo tempo seco. O nascimento da agoa, chamado dos P. P. de S. Francisco, parece ser o mais facil, e menos dispendioso, para ser conduzido a esta cidade, porém, como no prezente tempo de agoas, não se pode calcular se o dito nascimento será bastante para haver de correr o Xafariz nos mezes de Julho, e Agosto... Portanto Ordeno a vmces. Que informando-se com toda a verdade, imparcialidade, e zello, com que tenho conhecido se empregão no bem publico, e no serviço de S. Mage.; passem a fezer as averiguaçoens necessarias, informando-me finalmente com a mayor brevidade possivel se a dita agoa chamada dos P. P. de s. Francisco, será ou não bastante para poder o xafariz correr no tempo de seca. – De. Ge. A vmces. – São Paulo a 24 de Janeiro de 1791 – Bernardo José de Lorena – Snres, Juiz Prezidente e Officiaes da Camara desta cidade”

“O Xafariz que está principiando a construir-se nesta cidade seria prejudicial se a agoa, que se intenta fazer vir a elle, não fosse isenta das pessimas qualidades de que muitas se achão impregnadas; por esta razão encarreguei ao Astronomo de Sua Magestade Bento Sanchez Dorta, que se tem aplicado muito á estudos desta natureza, formar huma analysis da agoa referida, e hé a que incluza remetto a vmes. Para terem a certeza de que não pode cauzar damno aos moradores desta cidade. – Ds. Gde. A vmces. – São Paulo, a 27 de Julho de 1791 – Bernardo José Lorena”

“Analysar huma agua nada tem de facil. A Natureza tem confundido de tal modo as diferentes substancias, espalhadas no interior da terra, por donde as aguas passam; que he difficultozissimo separar humas das outras, com toda a exactidão, que pode desejar-se....”

“....De tudo quanto fica referido concluo, que a agua analysada he Ferrea Fria, com Sal neutro a base terrea argilosa. Esta terra não póde obstruir o corpo humano, não só pela sua pequena quantidade (esperiencia 3.^a) mas por ir unida a grande porção de particulas ferreas, de que a agua está impregnada: (experiencia 1.^a) por esta razão póde se fazer uso della sem receio de molestia alguma; e ainda que ela não seja dotada das tres qualidades requeridas para a constituição da mais perfeita agua; as quaes são, sem côr, sem gosto, nem cheiro etc. Este he o meu sentimento; o qual de boa vontade sujeito aos reparos, que lhe quizerem fazer as pessoas intelligentes nesta materia, em que brilham tantas luzes, e descirnimento; com tanto que antes de fulminarem contra este trabalho as suas sentenças elles tenham presentes, que a critica he facil, a arte he difficil, etc. – São Paulo 24 de Julho de 1791 – Bento Sanchez Dorta.”

*Nuto Sant'Anna, **São Paulo Histórico**, Volume III, Departamento de Cultura, São Paulo, 1939, p. 186-192.*

¹ Trechos de documento inédito encontrado por Nuto Sant'Anna entre os Documentos Avulsos do Arquivo Histórico do Município de São Paulo, que discorrem sobre a implantação de um chafariz na Cidade de São Paulo. Em 1791, o Governador e Capitão-General da Capitania de São Paulo, Bernardo José de Lorena (que era filho bastardo de um rei de Portugal), que residia no Pátio do Colégio, ordenou à Câmara Municipal de São Paulo que mandasse fazer um chafariz público no Largo da Misericórdia, na atual rua Direita, onde os escravos viriam, com pipas, recolher a água para uso nas residências do centro da cidade, no período de seca (Julho e Agosto). A água seria captada nas nascentes do Anhangabaú, em terras do Convento de São Francisco. Para saber se a água poderia ser consumida pelos habitantes foi determinado que o Astrônomo Real, Bento Sanchez Dorta, fizesse a sua análise. Em 20 de dezembro de 1791 o resultado da análise foi enviado ao Senado da Câmara de São Paulo, com interessantes descrições sobre os procedimentos utilizados, as dificuldades encontradas e os sentimentos do astrônomo.

RESUMO

MARTINS, V.T.S. *Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como traçadores da recarga e da contaminação de aquíferos metropolitanos: um exemplo da Bacia do Alto Tietê*. 2008. 220 p. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo

A crescente importância da questão do uso sustentável da água e a conseqüente necessidade de se diminuir a poluição e o desperdício desse reservatório terrestre, impulsionaram esse estudo. O objetivo principal do trabalho é avaliar a aplicação de indicadores isotópicos ambientais, como Sr, Pb, O e D, para estudos da origem e qualidade da água de recarga de um aquífero, bem como do impacto da impermeabilização da superfície da cidade sobre esses indicadores. Para isso foram escolhidas duas áreas na Bacia do Alto Tietê, na Cidade de São Paulo, uma na Zona Oeste (área 1 - USP) e outra na Zona Leste (área 2 - VE), onde foram coletadas amostras de água da SABESP, de água de chuva e de poços de monitoramento, por um ano, além de sedimentos. Foram realizadas análises químicas em 390 amostras de água e 62 de solos, além de 413 análises isotópicas de H e O e 122 de Sr e Pb em água, além de 34 de Sr e Pb em sedimento. A determinação de procedimentos químico-analíticos, para análises isotópicas de Pb e Sr em águas com baixas concentrações destes elementos, foi o primeiro resultado deste trabalho e definiu que as amostras devem ser filtradas e acidificadas, antes da evaporação, e seus resíduos devem ser dissolvidos com HCl, HNO₃ e HF, para depois a amostra ser purificadas por resina de troca iônica. Todas as amostras de água subterrânea apresentaram alguma contaminação antrópica. Os poços da VE apresentaram contaminação caracterizada por altas concentrações de cloreto, sulfato e nitrato e a USP de cloreto, sulfato, amônio, sódio e fluoreto, além de elevada alcalinidade. Os lixiviados de Pb em sedimentos mostraram que há pouca interação destes com a água subterrânea e esses não foram utilizados como membros finais da mistura. As análises isotópicas (H e O) das chuvas indicaram que as precipitações da Cidade de São Paulo sofrem influência tanto do efeito quantidade, quanto das diferentes origens de massas de ar em diferentes períodos do ano. A estimativa de recarga utilizando os isótopos mostrou que a VE, mais impermeável, apresentou uma contribuição antrópica 10% (H e O) a 20% (Pb) maior do que a USP. Na USP, a recarga natural calculada por isótopos de H e O possui uma média de 70%, enquanto na VE esse valor cai para 59%. Os isótopos de Pb forneceram médias de 53% e 35%, respectivamente para USP e VE, de recarga natural. Diante dos cálculos efetuados e análises (químicas e isotópicas) concluiu-se que os isótopos de Sr não são indicados para traçar a recarga de áreas contaminadas, já que mostram pouca interação entre a rocha e a água. Os isótopos estáveis não apresentaram muita diferença entre as assinaturas de água da SABESP e das amostras mais contaminadas por esgoto e não são bons diferenciadores dessas duas fontes. Já os isótopos de Pb são bons indicadores de recarga para áreas contaminadas, porque conseguem discriminar as águas oriundas de fugas da rede da SABESP e do esgoto.

Palavras-chave: isótopos, aquífero, recarga

ABSTRACT

MARTINS, V.T.S. *Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como traçadores da recarga e da contaminação de aquíferos metropolitanos: um exemplo da Bacia do Alto Tietê*. 2008. 220 p. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo

The importance of a sustainable use of water and its resultant necessity of reducing groundwater pollution and waste is the driving force of this study. The main subject is to evaluate the application of environmental isotopes, as H, O, Sr and Pb, for studying the groundwater recharge sources and its quality, as well as the impact of the surface sealing on these indicators, due to urbanization. Two areas with different occupation in São Paulo City, within the Upper Tietê Watershed, one in west zone (area 1) and other in the east zone (area 2) were chosen to do this study. In both areas, water samples were collected for a year from: monitoring wells, supply agency and rain. Sediments were also sampled during drilling. Chemical analyses were carried out in 390 water samples and 62 sediments, whereas H and O isotopic analyses were performed on 413 water samples and Pb and Sr isotopic analyses on 122 water samples and 34 sediments. This work also determined that analytical procedures for Pb and Sr isotopic analyses of groundwater samples with low Sr and Pb concentration should filter and acidify water samples prior to evaporate it, their residue should be dissolved with HCl, HNO₃ and HF, before purification by ionic exchange resin. All groundwater samples showed some anthropogenic contamination. Groundwater contamination in VE is characterized by high concentrations of Cl⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻, whereas in USP of Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺ and F⁻ besides high alkalinity. The Pb leaching isotopic technique applied on sediments showed that there is low water-rock interaction and they were not used as end members for the mixing calculation. The H and O isotopic analyses indicated that precipitation in São Paulo are dependent of the amount effect and the different sources of air masses in different climate periods. The isotopic estimate of recharge indicated that VE, which has a more impermeable surface, has approximately 10% (H e O) to 20% (Pb) more anthropogenic recharge than USP. At USP the natural recharge calculated by H and O isotopes has mean value of 70%, whereas in VE this value drops to 59%. The Pb isotopes indicated a natural recharge of 53% and 35% for USP and VE, respectively. The conclusions made with the isotopic and chemical results are that: Sr isotopes are not good recharge tracers for contaminated areas with low residence time; O and H isotopes do not present significant differences between isotopic signatures from water distributed by the public supply company and most contaminated samples by sewage; Pb isotopes are good indicators of recharge tracers for contaminated areas, as they can discriminate waters from sewer leakage and public supply company waters.

Key-words: isotopes, groundwater, recharge

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO	3
1.2. A RECARGA.....	6
1.3. OS ISÓTOPOS	15
1.3.1. Isótopos Estáveis	16
1.3.1.1. Comportamento dos isótopos de H e O em meio aquoso	19
1.3.1.2. Comportamento dos isótopos de H e O na água subterrânea.....	23
1.3.2. Isótopos Radiogênicos	24
1.3.2.1. Estrôncio (Sr).....	24
1.3.2.2. Chumbo (Pb).....	27
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
2.1. INSTALAÇÃO DOS POÇOS.....	31
2.2. AMOSTRAGEM	32
2.2.1. Coleta das Amostras de Água	33
2.2.1.1. Procedimentos pré-amostragem	33
2.2.1.2. Procedimento de amostragem	34
2.2.1.3. Procedimentos pós-amostragem.....	39
2.2.2. Coleta do Material Geológico	41
2.3. ANÁLISES QUÍMICAS.....	42
2.4. ANÁLISES ISOTÓPICAS.....	46
2.4.1. Isótopos Estáveis	46
2.4.2. Isótopos Radiogênicos	47
2.4.2.1. Amostras de água	47
2.4.2.2. Amostras de solo	48
3. HIDROGEOLOGIA LOCAL	50
3.1. A BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO TIETÊ	50
3.2. GEOLOGIA.....	51
3.3. HIDROGEOLOGIA	55
3.3.1. O Sistema Aquífero Cristalino (SAC).....	55

3.3.2. O Sistema Aquífero Sedimentar (SAS).....	56
3.4. RECARGA E DESCARGA.....	60
3.5. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS AQUÍFEROS	63
3.6. SISTEMAS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA EM SÃO PAULO	64
3.7. REDE DE ESGOTO.....	65
3.8. MONITORAMENTO DA PRECIPITAÇÃO.....	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES PRELIMINARES	67
4.1. HIDROGEOQUÍMICA	67
4.1.1. Geologia e Química dos solos-rochas	68
4.1.2. Hidroquímica	76
4.2. ISÓTOPOS ESTÁVEIS ($\delta^{18}\text{O}$ e δD)	106
4.3. ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS (Sr e Pb)	121
5. DISCUSSÃO FINAL	145
5.1. INTERAÇÃO ROCHA-ÁGUA.....	145
5.2. ESTIMATIVA DE RECARGA	152
5.3. INTEGRAÇÃO DA DISCUSSÃO	162
6. CONCLUSÕES	164
REFERÊNCIAS.....	167
ANEXO 1: Perfis Geológicos (A) USP, (B) VE.....	178
ANEXO 2: Dados geoquímicos das amostras de solo/sedimento.....	181
ANEXO 3: Dados físico-químico das amostras de água.....	183
ANEXO 4: Relações iônicas e classificação das águas.....	193
ANEXO 5: Resultados dos isótopos de H e O	204
ANEXO 6: Resultados dos Isótopos de Pb e Sr (água e sedimento)	209
ANEXO 7: Artigo da <i>Química Nova</i> (no prelo)	213

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem de Satélite da Cidade de São Paulo, com a localização das áreas de estudo.	4
Figura 2- Fotografias aéreas das áreas de estudo	5
Figura 3 – Os vários mecanismos de recarga em área semi-árida	7
Figura 4- Efeitos da Urbanização na hidrologia da água subterrânea e superficial	10
Figura 5– Relação entre a energia potencial e a distância entre os átomos para isótopos leves e pesados de uma molécula. A energia de dissociação difere para os dois isótopos e afeta a taxa de reação	17
Figura 6 – Efeito cinético nos isótopos durante a evaporação da água do mar para formar vapor com várias umidades	21
Figura 7– Mudança no conteúdo de ^{18}O da chuva de acordo com a destilação Rayleigh, começando com $\delta^{18}\text{O}_{\text{vapor}} = -11\text{‰}$ e temperatura de 25°C e temperatura final de -30°C	22
Figura 8– Efeitos da altitude, latitude e continentalidade nos valores de $\delta^{18}\text{O}$	23
Figura 9– Séries de decaimento U-Th-Pb.....	30
Figura 10 – Coletor de amostras pontuais de água de chuva, para análises isotópicas de Sr e Pb.....	36
Figura 11 – Coletor de amostras mensais de água de chuva, para análises isotópicas de (O e H).....	36
Figura 12– Tamanhos de partículas e a porosidade dos filtros utilizados	41

Figura 13– Região Metropolitana de São Paulo e o limite da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, com seus principais reservatórios e Sistemas de Captação de água para Abastecimento público	51
Figura 14 – Mapa Geológico da Cidade de São Paulo.	54
Figura 15 – Esboço Geológico da RMSP.	58
Figura 16 – Modelos de circulação de água nos sistemas aquíferos cristalino (A) e sedimentar (B)	58
Figura 17 - A Hidrogeologia da Bacia do Alto Tietê.	59
Figura 18– Localização esquemática da rede de coleta de esgoto da área 1.	65
Figura 19– Precipitação e temperatura média mensal para a Cidade Universitária (USP) e Vila Eutália (VE).	66
Figura 20 – Variações das concentrações em relação à profundidade, nas amostras de solo/sedimento da área 1.	74
Figura 21– Variações das concentrações em relação à profundidade, nas amostras de solo/sedimento da área 2.	75
Figura 22– Variações temporais de pH (A), alcalinidade (B) e teores de F^- (C) das amostras de água da área 1 (USP).	85
Figura 23– Variações temporais de Cl^- (A), SO_4^{2-} (B) e NO_3^- (C) das amostras de água da área 1	86
Figura 24– Variações temporais de Al (A), Ca (B) e Fe (C) das amostras de água da área 1 (USP).	87
Figura 25– Variações temporais de K (A), Mg (B) e Na (C) das amostras de água da área 1 (USP).	88
Figura 26– Variações temporais de Sr das amostras de água da área 1.	89
Figura 27 – Diagramas de <i>Piper</i> modificados para as amostras da área 1	90
Figura 28– Matrizes de correlação de <i>Pearson</i> , para as análises químicas das amostras de água dos poços.	91
Figura 29– Diagrama de cátions e ânions (meq/L) para avaliação de influência das possíveis fontes de recarga.	92
Figura 30– Variações temporais de pH (A), alcalinidade (B) e F^- (C) das amostras de água da área 2 ...	99
Figura 31– Variações temporais de Cl^- (A), SO_4^{2-} (B) e NO_3^- (C) das amostras de água da área 2.	100
Figura 32– Variações temporais de Al (A), Ca (B) e Fe (C) das amostras de água da área 2.	101
Figura 33– Variações temporais de K (A), Mg (B) e Na (C) das amostras de água da área 2.	102
Figura 34– Variações temporais de Sr das amostras de água da área 2.	103
Figura 35 – Diagramas de <i>Piper</i> modificados para as amostras da área 2, poços P1V a P5V.	104
Figura 36 – Diagramas de <i>Piper</i> modificados para as amostras da área 2, poços P6V a P10V.	105
Figura 37– Diagrama de cátions e ânions (meq/L) para avaliação de influência das possíveis fontes de recarga.	106
Figura 38– Reta Meteórica para a USP (área 1) (em azul) e dados de lisímetros.	113
Figura 39– Correlação entre a quantidade de chuva e $\delta^{18}O$ (‰) para amostras das duas áreas de estudo.	113
Figura 40 – Precipitação mensal e $\delta^{18}O$, para as amostras das duas áreas de estudo.	114
Figura 41- Retas meteóricas separando os dados obtidos em amostras do período seco e do úmido da área 1 (USP).	114
Figura 42- Evolução temporal de valores de δD (A) e $\delta^{18}O$ (B) para as amostras de água da área 1 ...	115
Figura 43- δD versus $\delta^{18}O$ para as amostras de água da área 1.	116
Figura 44- δD versus $\delta^{18}O$ para os valores médios das amostras de água da USP.	117
Figura 45– Reta Meteórica obtida para a Vila Eutália (área 2) e comparação com as retas meteóricas Global e Local.	117
Figura 46– Retas meteóricas separando as amostras de chuva coletadas no período seco e úmido, na área 2 (VE).	118
Figura 47 - Evolução temporal de valores de δD (A) e $\delta^{18}O$ (B) para as amostras de água da área 2...	119
Figura 48- δD versus $\delta^{18}O$ para as amostras de água da área 2 (VE)	120
Figura 49- δD versus $\delta^{18}O$ para os valores médios das amostras de água da área 2 (VE)	121
Figura 50 – Gráfico $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs $^{207}Pb/^{206}Pb$ para as amostras de solo S4V-15, utilizadas para o estabelecimento dos procedimentos químico-analíticos das análises isotópicas de rochas	131
Figura 51 – Gráfico $^{207}Pb/^{206}Pb$ vs [Pb] para as amostras de chuva das duas áreas de estudo de acordo com o período climático.	131
Figura 52 – Gráfico $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs $^{207}Pb/^{206}Pb$ para as amostras de chuva das duas áreas de estudo, separadas pelo período climático de amostragem, com os valores médios de cada período e dados da literatura.	132
Figura 53– Gráfico $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs $^{207}Pb/^{206}Pb$ para as amostras de chuva das duas áreas de estudo, com dados de possíveis fontes de contaminação da literatura.	132
Figura 54 – Gráfico $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs [Sr] para as amostras de água de chuva das duas áreas de estudo separadas de acordo com o período climático de amostragem (úmido ou seco).	133

Figura 55– Concentração de Pb (A) e razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (B) no tempo para as amostras de água da área 1 (USP).....	134
Figura 56– Gráficos de correlação entre razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ x [Pb]ppb (A) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ x [Sr] ppm (B), para as amostras de água da área 1 (USP).....	135
Figura 57– Concentrações de Sr (A) e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (B) no tempo, para as amostras de água da área 1 (USP).....	136
Figura 58– Gráficos de correlação entre razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs [Pb] ppm (A) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs [Sr] ppm (B), para as amostras de solo/rocha das duas áreas de estudo.	137
Figura 59– Gráficos de razões isotópicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e concentrações ([Pb] e [Sr] ppm) pela profundidade da amostras de solo/rocha da área 1 (USP).....	138
Figura 60– $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (A) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs 1/[Sr] ppm (B), para as amostras de água dos poços, da chuva e da SABESP, bem como de rocha da área 1 (USP).....	139
Figura 61 – Razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (A) e concentração de Pb (B) no tempo para as amostras de água subterrânea da área 2 (VE).....	140
Figura 62 – Gráficos de correlação entre razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ x [Pb]ppb e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ x [Sr] ppm, para as amostras de água subterrânea da área 2 (VE).....	141
Figura 63 – Concentrações de Sr (A) e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (B) no tempo, para as amostras de água subterrânea da área 2 (VE).....	142
Figura 64 – Gráficos de razões isotópicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e concentrações ([Pb] e [Sr] ppm) pela profundidade da amostras de solo/rocha da área 2 (VE).	143
Figura 65 – $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (A) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs 1/[Sr] ppm (B), para as amostras de água dos poços, da chuva e da SABESP e de rocha da área 2 (VE).	144
Figura 66 – Diagrama δD vs $\delta^{18}\text{O}$ para os valores médios das amostras de água da área 1 (USP)	149
Figura 67 – Diagrama δD vs $\delta^{18}\text{O}$ para os valores médios das amostras de água da área 2 (VE).....	152
Figura 68 – Gráficos de δD vs $\delta^{18}\text{O}$ (A), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (B) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs 1/[Sr] ppm (C)	160
Figura 69 – Gráficos de δD vs $\delta^{18}\text{O}$ (A), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (B) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs 1/[Sr] ppm (C).	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais fontes potenciais de solutos para água subterrânea.....	14
Tabela 2 – Propriedades físicas de H_2O , D_2O e H_2^{18}O	18
Tabela 3 – Retas Meteoríticas Globais e Locais.....	21
Tabela 4 – Razões Isotópicas de Sr em alguns materiais.	27
Tabela 5 – Análises das águas dos Poços	37
Tabela 6 – Amostras de Chuva Coletadas pontualmente.....	39
Tabela 7 – Amostras de rocha/solo dos furos de sondagem.....	44
Tabela 8 – Dados Hidrogeológicos das áreas de estudo	57
Tabela 9 – Levantamento dos dados de Recarga da BAT	62
Tabela 10 – Reservas permanente, reguladora e explotável dos aquíferos da Bacia do Alto Tietê.....	62
Tabela 11 – Dados de poços próximos às áreas de estudo	63
Tabela 12 – Levantamento da composição da água de chuva em São Paulo.....	67
Tabela 13 – Razões Isotópicas dos testes de dissolução de sedimentos (amostra S4V-15)	122
Tabela 14 – Reações de Intemperismo	146
Tabela 15 – Estimativa da recarga para a área 1	157
Tabela 16 – Estimativa da recarga para a área 2	159

1. INTRODUÇÃO

A questão do uso sustentável da água é algo que vem se colocando em pauta constantemente. A necessidade de se diminuir a poluição e o desperdício desse reservatório terrestre é primordial. Muito embora o manancial superficial de água seja a principal fonte (2830 milhões de m³/ano; SABESP, 2005) de abastecimento público, na região metropolitana de São Paulo (RMSP), o recurso subterrâneo desempenha papel importante no suprimento complementar privado (Hirata *et al.*, 2002). Cerca de 9.000 poços tubulares encontra-se em operação (de um total de mais de 13.000 poços perfurados), extraíndo um volume estimado de 315 milhões de m³/ano, dos sistemas aquíferos (Hirata & Ferreira, 2001), na RMSP. Tal volume representa 12% do total de água distribuída pelas companhias de abastecimento público, o que poderia suprir cerca de 4,3 milhões de pessoas (consumo de 200L/hab/dia). Os principais usuários de água subterrânea na RMSP são indústrias de variados portes e condomínios residenciais (Hirata & Ferreira, 2001).

Há previsões de baixa disponibilidade de água por pessoa, a partir de 2010, na RMSP, com índices comparáveis às áreas mais secas do Nordeste Brasileiro (Rede das Águas, 2002). A situação da qualidade da água na RMSP se agrava com o fato de que 95% das águas captadas provem de áreas não protegidas por lei (Meyer *et al.*, 2004). Os processos de poluição são visíveis e agudos quando afetam rios e outros corpos superficiais, mas são invisíveis e crônicos no caso das águas subterrâneas (Rebouças, 1992).

Sendo assim, obter o conhecimento da hidrogeoquímica dos aquíferos da RMSP e entender o seu processo de recarga é de suma importância, tanto para avaliação e gestão dos recursos hídricos, como para estimar o transporte de contaminantes ou a vulnerabilidade do aquífero aos mesmos. Segundo Taylor & Howard (1996), entender a recarga da água subterrânea é crítico para qualquer avaliação do desenvolvimento sustentável dos recursos hídricos.

Allison (1987) coloca três razões para se estudar recarga: i) determinar o rendimento seguro do sistema de água subterrânea; ii) identificar áreas de baixa recarga para depósito de lixo; iii) entender a extensão do desenvolvimento de salinização secundária. Mazor (1991) coloca que a localização das áreas de recarga é importante, para que elas sejam protegidas e a qualidade da água subterrânea seja preservada. A maioria dos autores concorda que no estudo da recarga é fundamental prever a sustentabilidade do fornecimento de água e identificar problemas de contaminação (Abbot *et al.*, 2000; Barbieri *et al.*, 2005; Darling & Bath, 1988; DeVries & Simmers, 2002; Farah *et al.*, 2000; Kebede *et al.*, 2005; Taylor & Howard, 1996; Thomas & Tellam, 2006; Yang *et al.*, 1999).

A composição química das águas subterrâneas é determinada pela sua interação com a rocha e com águas que atingem o aquífero, através de recarga natural ou antrópica. Todas as

águas carregam solutos, que podem ser usados como marcadores do ambiente, inclusive de fontes de recarga (Barret *et al.*, 1999), uma vez que as suas concentrações, através da composição de íons maiores, menores e traços, refletem a assinatura geoquímica das fontes, tanto de recarga, quanto da rocha encaixante. Esses marcadores podem ser naturais ou antrópicos, inofensivos ou contaminantes. Segundo Barrett *et al.* (1999), o marcador ideal deve ser um soluto de fácil análise, único para cada fonte de água e caminho dos fluxos, com concentração constante na fonte e não reativo em todas as condições. O uso de diversos traçadores combinados pode aumentar a confiabilidade do resultado, sendo, deste modo, recomendável (Lerner, 2002). Os isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio e os radiogênicos de estrôncio são comumente usados como traçadores, que permitem identificar a fonte de recarga. Diferentes fontes terão diferentes assinaturas isotópicas. Os isótopos de estrôncio e chumbo também são traçadores da interação entre diferentes arcabouços geológicos, além disso, o Pb também serve como traçador de fontes antropogênicas. A precisão das análises isotópicas permite identificar pequenas diferenças nas razões e concentrações, que caracterizarão as diferentes fontes da água subterrânea.

Os objetivos dessa pesquisa são: i) determinar a recarga através de indicadores ambientais isotópicos convencionais (H e O) e ii) avaliar a aplicação de isótopos de estrôncio e chumbo na determinação da recarga, no estudo da origem da água de recarga e da qualidade da água de um aquífero metropolitano. Algumas questões que norteiam a pesquisa são:

- Os isótopos radiogênicos de Pb e Sr podem ser usados como ferramentas para estudo de recarga?
- Áreas urbanas com diferentes índices de impermeabilização da superfície refletem diferentes composições isotópicas (isótopos radiogênicos de Sr e Pb) nas águas subterrâneas?
- Os isótopos de Pb e Sr conseguem detectar a influência antrópica nas áreas de estudo?
- Quanto dos isótopos de Sr e Pb presentes na água subterrânea são provenientes da interação rocha-água e em quais condições?
- Os isótopos radiogênicos de Sr e Pb trazem as mesmas respostas dos isótopos estáveis de Oxigênio e Hidrogênio?
- É possível identificar e estimar quantitativamente as fontes de recarga através de isótopos radiogênicos?

Para isso foram realizadas, durante um ano, campanhas mensais, para a coleta de água de poços de monitoramento, de chuva e da rede de distribuição da SABESP, em duas áreas da RMSP, com diferentes índices de vegetação. Também foram feitas amostragens dos solos/sedimentos da duas áreas de estudo. Além das análises isotópicas, também foram

realizadas análises químicas nas amostras de água (parâmetros físico-químicos, elementos maiores, ânions, cátions, alcalinidade, amônio) e de sedimentos (Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X).

1.1 LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO

As áreas de estudo estão localizadas na região oeste (área 1) e leste (área 2) da Cidade de São Paulo, especificamente no Campus da Universidade de São Paulo (área 1), Bairro Cidade Universitária que pertence ao Butantã, e na Vila Eutália (área 2), que pertence à Vila Matilde, Bairro Aricanduva, e estão delimitadas na Figura 1. Na área 1 (USP), a ocupação é menos acentuada e há maior presença de vegetação, enquanto que a área 2 (Vila Eutália) é completamente ocupada por moradias de média e baixa renda e a vegetação é escassa. A densidade populacional bruta no Butantã é de 25 a 50 habitantes por hectare, enquanto que na Vila Matilde esse valor está entre 100 e 149 habitantes por hectare (São Paulo, 2005). Na figura 1, nos detalhes A, B e C também são observados os limites das micro bacias estudadas e a topografia da região da Vila Eutália. A parcela do Campus da USP, que compõe a primeira micro bacia (área 1), tem 391 hectares, com um índice de 59% de superfície permeável (Almeida, 2005). A área da segunda micro bacia, na Vila Eutália, possui 28,2 hectares, com índice de superfície permeável de 11,5%. (Almeida, 2005).

A área 1 pertence ao distrito administrativo do Butantã e é abastecida pelo sistema Cantareira de Captação e Tratamento. A área 2 pertence ao distrito administrativo da Vila Matilde e também é abastecida pelo sistema Cantareira de Captação e Tratamento.

Na área 1 (USP) foram construídos cinco poços mutliníveis de monitoramento, sendo três na Raia Olímpica e dois no CRUSP (Conjunto Residencial da USP), e foram englobados no estudo também dois poços profundos do Instituto de Geociências (Figura 2). Na Raia Olímpica são dois poços (P1R e P3R) com três níveis (4,5 m, 7,5 m e 13,5 m) e um poço (P2R) com um só nível (4,5 m). No CRUSP são dois poços (P1C e P2C) com três níveis (4,5 m, 7,5 m e 13,5 m). Os poços foram distribuídos aproximadamente em duas linhas perpendiculares à massa de água da Raia Olímpica (paralela ao Rio Pinheiros) que distam ca. 20 m, uma contendo os poços P1C, P1R, P3R e outra os poços P2C e P2R. Os dois poços do Instituto de Geociências têm profundidades de 300 m (P1G) e 50 m (P2G).

A área 2 corresponde a um pequeno vale, com declividade em direção ao Córrego Aricanduva (Figura 1C). Na área 2 (Vila Eutália) foram construídos 10 poços multiníveis de monitoramento (Figura 2). Os poços de monitoramento estão distribuídos ao longo desse vale, em diferentes cotas topográficas, sendo três poços com três níveis: P1V (3 m, 9 m, 13,5 m), P2V (3 m, 7,5 m, 12 m) e P8V (7,5 m, 12 m, 15 m); e sete com dois níveis: P3V (6 m, 15 m), P4V (7,5 m, 15 m), P5V (4,5 m, 8,7 m), P6V (4 m, 18 m), P7V (6 m, 15 m), P9V (4,5 m, 9 m) e

P10V (7,5m, 15m). Infelizmente, por vandalismo, perdeu-se o nível mais raso (4,5m) do poço 5 da Vila Eutália.

Figura 1 – Imagem de Satélite da Cidade de São Paulo, com a localização das áreas de estudo. Imagem de satélite Landsat 7 ETM + RGB-543 (extraído de: São Paulo (Cidade) - Secretaria do Verde e Meio Ambiente, 2004). As figuras 1A e 1B mostram os limites das micro bacias estudadas nas áreas 1 e 2, respectivamente. O detalhe C mostra o modelo digital de terreno da área 2.

Figura 2- Fotografias aéreas das áreas de estudo (1 = Universidade de São Paulo e 2 = Vila Eutália), com a localização dos poços (P) e da coleta de chuva (chuva). Fotografias cedidas pelo CTAE (Centro de Tecnologias Ambientais e Energéticas), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Segundo Viviani-Lima (2007), a escolha das duas áreas de estudo foi baseada nos seguintes critérios: (i) semelhança nas unidades geológicas; ii) a baixa exploração de água subterrânea em ambas; e (iii) a diferença na impermeabilização das suas superfícies.

As duas áreas de estudos possuem mais de 60 anos de ocupação urbana. Segundo Mendes (1958), a Vila Aricanduva, onde hoje está inserida a área 2, começou a surgir na década de 1920, mas teve um admirável crescimento na década de 1940-50. Petrone (1958) comenta que a Cidade Universitária começou a ser construída na década de 1940.

1.2. A RECARGA

Infiltração, drenagem ou percolação podem ser descritas como a água que está em excesso ao déficit de umidade do solo e à evapotranspiração e percola descendentemente (DeVries & Simmers, 2002). O problema é que nem toda essa água em excesso alcança o nível de água do aquífero; ela pode ser desviada por horizontes de condutividade hidráulica menor e ser conduzida a locais onde pode aflorar ou evaporar, ao invés de se juntar ao sistema regional de água subterrânea (DeVries & Simmers, 2002).

Rushton (1987) introduziu os termos recarga potencial, que se refere à quantidade de água no solo disponível para recarga, e recarga efetiva, que representa a água que entra no aquífero. Lerner *et al.* (1990) definiram recarga como o fluxo descendente de água que alcança o nível de água do aquífero, gerando uma adição ao reservatório de água subterrânea. Em 1997, Lerner definiu recarga como a água que atinge o aquífero a partir de qualquer direção, seja ela por baixo, por cima, ou lateralmente. Neste trabalho a definição adotada será a de Lerner (1997).

Segundo Lerner *et al.* (1990) e Lerner (2002), há três tipos de recarga definidos conceitualmente:

- a) *Recarga direta*: percolação vertical direta da precipitação, através da zona não saturada até o nível d'água.
- b) *Recarga Indireta*: percolação para o nível d'água, passando por águas superficiais de feições mapeáveis, como rios e dolinas.
- c) *Recarga localizada*: a água percorre pequenas distâncias antes da infiltração

A figura 3 mostra um esquema dos três tipos de recarga definidos por Lerner (1997).

Figura 3 – Os vários mecanismos de recarga em área semi-árida (traduzido de Lerner, 1997)

Uma classificação de recarga em função do tempo foi proposta por Balek (1987):

- Recarga de curta duração*: ocorre ocasionalmente depois de uma forte chuva, principalmente em regiões com períodos secos e úmidos não definidos.
- Recarga Sazonal*: ocorre regularmente em períodos de degelo, em regiões temperadas, ou períodos úmidos, em regiões com estações definidas.
- Recarga perene*: pode ocorrer em partes úmidas dos Trópicos, onde existe um fluxo descendente quase permanente.
- Recarga histórica: aconteceu há muito tempo e contribuiu para a formação dos recursos de água subterrânea atuais.

Em contraponto, o termo descarga descreve o afloramento da água subterrânea na superfície, como fontes, pântanos, lagos, poços e nascentes (Mazor, 1991).

O termo contaminação em subsuperfície pode ser interpretado como a presença de qualquer composto, a um nível, ou forma, que possa causar danos ao ser humano, ou ao ambiente receptor (Deutsch, 1997). Alguns elementos ocorrem naturalmente (p.ex. Cu, Cr, Se e Zn) e são considerados nutrientes essenciais para o ser humano, mas em grandes quantidades podem ser tóxicos (Deutsch, 1997). Os contaminantes naturais, ou antrópicos (induzidos pelo homem), entrarão no ambiente da água subterrânea pelos processos de recarga. Portanto, o estudo da recarga pode englobar o estudo do comportamento de alguns contaminantes.

A recarga é controlada por vários mecanismos que interagem, como clima, geologia, morfologia, condições do solo e vegetação (DeVries & Simmers, 2002). O clima é o principal controlador da recarga; regiões úmidas têm uma taxa de recarga muito maior do que as regiões áridas (Scanlon *et al.*, 2002). Já as variações geomorfológicas refletem diferenças na

topografia, vegetação e tipo de solo, que por sua vez podem influenciar na recarga (Scanlon *et al.*, *op. cit.*).

Em áreas úmidas, a percolação profunda é controlada pelo excedente de chuva (chuva – evapotranspiração), pela capacidade de infiltração do solo e pela capacidade de armazenamento e transporte da sub-superfície (DeVries & Simmers, 2002). Em áreas semi-áridas, a evapotranspiração média excede a chuva, assim a recarga depende de chuvas de alta concentração, de acumulação da chuva em depressões e rios, e da habilidade da chuva em escapar da evapotranspiração por rápida percolação em fissuras e canais (DeVries & Simmers, *op. cit.*).

Os mesmos autores apontam que em uma área rica em vegetação, a água que havia sido acumulada na estação úmida será retirada do solo na estação seca. Contrariamente, uma área com pouca vegetação em solo permeável (ou fraturado/poroso) será favorável à recarga. A recarga é geralmente muito maior em áreas sem vegetação, do que com vegetação, e maiores em áreas com vegetação rasteira, comparada à áreas com árvores grandes (Scanlon *et al.*, 2002). Na Austrália, a troca de eucaliptos por árvores de raízes curtas praticamente dobrou a recarga da região (Allison *et al.*, 1990).

Scanlon *et al.* (2002) chama a atenção para o fato de que a recarga deve ocorrer em altos topográficos e a descarga em baixos topográficos, em regiões úmidas, enquanto que em regiões áridas a recarga geralmente ocorre em baixos topográficos, como rios efêmeros e canais, que propiciam a acumulação de água e posteriores infiltração, percolação e recarga.

Áreas de irrigação devem ser identificadas, porque o excesso pode se transformar em recarga. A textura e granulometria dos solos também são importantes, porque solos de grãos grossos geralmente possuem maiores taxas de recarga em relação aos solos de grãos finos (Scanlon, *et al.*, 2002).

Para Balek (1987), o solo é um fator decisivo nos processos de recarga, principalmente a parte superior, onde atuam a evapotranspiração e a umidade do solo. Em um primeiro instante de chuva pesada o solo pode encharcar, mas se não houver evapotranspiração suficiente, esse solo pode inchar e se tornar impermeável, não ocorrendo mais recarga. Alguns solos possuem maior taxa de infiltração, quando estão secos e congelados.

O mesmo autor coloca que a inclinação da superfície e do limite entre as camadas de solo e a rocha intemperizada, também influenciam a recarga. A recarga é mais efetiva em locais planos, enquanto que em áreas íngremes o escoamento é favorecido. Lerner *et al.* (1990) menciona que áreas com solos uniformes podem ter diferença na recarga, devido à influência da topografia.

São vários elementos que influenciam a recarga e por isso seu estudo é complexo. Segundo Custodio (2002), o cálculo da recarga pode ser muito impreciso, não só porque depende da taxa, que sempre é espacialmente e temporalmente variável, além de ser afetada

pelas mudanças de uso do solo, mas também porque depende da extensão superficial, que nunca é clara, principalmente quando tem fluxo lateral e vertical de outros aquíferos.

Lerner *et al.* (1990), sugerem que devido à não linearidade do comportamento da recarga, seu estudo deve ser feito por blocos homogêneos, ou seja, a área deve ser dividida em locais de características (geologia, morfologia, solos, clima, chuva e vegetação) semelhantes. Cada fator deve ser mapeado em planos diferentes e depois devem ser combinados, para produzir um mapa de zonas homogêneas. A recarga deve ser estimada para cada zona.

Lerner *et al.* (1990) definiu, como fontes de recarga de aquíferos em áreas rurais, a precipitação, rios, águas superficiais, fluxo entre aquíferos e irrigação. Para aquíferos urbanos as fontes são praticamente as mesmas, mas os caminhos de fluxo são mais complexos e outras fontes são adicionadas (Barrett *et al.*, 1999).

Com a urbanização pode ocorrer a formação de micro climas, principalmente em zonas úmidas, mudando a temperatura, a umidade, a velocidade do vento e a qualidade do ar. Isso leva a alterações na precipitação e evapotranspiração (Lerner *et al.*, 1990). O aumento das áreas impermeáveis muda a superfície e hidrogeologia da água subterrânea, diminuindo a infiltração e a recarga direta e aumentando o escoamento superficial (Lerner, *et al.*, *op. cit.*). Apenas com essas observações poderia ser concluído que uma parte da recarga seria perdida por causa da urbanização, mas a impermeabilização das superfícies em áreas urbanas como causa da redução da recarga é um mito que vem sendo derrubado (Lerner, 2002). Segundo Lerner *et al.* (1990), novas fontes (figura 4) são introduzidas em área urbana que podem causar aumento da recarga:

- a) Vazamento de tanques sépticos e encanamento de esgoto;
- b) Vazamento da rede de abastecimento de água;
- c) Excesso de irrigação em jardins domésticos e municipais;
- d) Recarga deliberada de efluentes;
- e) Recarga deliberada de águas pluviais;
- f) Recarga não intencional de efluentes e águas pluviais descarregados em rios.

Algumas cidades importam água para o sistema de abastecimento, adicionando uma fonte de características diferentes ao aquífero, como em Nottingham, que importa 650 mm/ano (Barrett *et al.*, 1999).

Figura 4- Efeitos da Urbanização na hidrologia da água subterrânea e superficial (traduzido e adaptado de Lerner *et al.*, 1990)

A figura 4 também mostra que canos de esgotos abaixo do nível de água, se danificados, acabam captando água subterrânea, enquanto os canos acima do nível de água, descarregam esgoto na zona não saturada, que com um fluxo descendente acaba alimentando o aquífero. Appleyard (1995) comenta que a urbanização pode causar tanto aumento, quanto diminuição na rede de recarga da água subterrânea, como pode ser observado na figura 4. Segundo Lerner (2002), em quase todos os ambientes a urbanização leva a um aumento na recarga.

Lerner (2002) em sua conclusão resume a situação da recarga em área urbana da seguinte forma: “A recarga em área urbana é hoje amplamente reconhecida como sendo tão ou mais alta que em áreas rurais equivalentes. As principais fontes de recarga adicional são: suprimento de água importado e vazamentos da rede de abastecimento e de esgoto.” Adicionalmente sugere que taxas de vazamento da rede de abastecimento e esgoto variam de 20-25%, mas taxas de até 50% já foram observadas, causando grande quantidade de recarga.

O ambiente urbano complexo e sempre mutável torna difícil a identificação de fontes e caminhos, assim como a estimativa da recarga nessas áreas (Barrett *et al.*, 1999). As mudanças na recarga urbana podem alterar a qualidade da água subterrânea, tanto diretamente, permitindo que substâncias químicas sejam lixiviadas para a água subterrânea, quanto indiretamente, alterando as condições químicas do aquífero (Appleyard, 1995). A recarga urbana é, portanto, caracterizada tanto por uma recarga natural, quanto antrópica e pode ser entendida como contaminação.

Segundo Lerner (2002), a recarga urbana também deve ser estimada por zonas, razoavelmente uniformes no uso da terra (indústrias, centro de cidade, residencial), tipo de solo e infra-estrutura (tipos de redes de esgoto, abastecimento e pluvial), como assinalado

anteriormente, para áreas com baixa ocupação humana. Como o demonstrado por Appleyard (1985), áreas urbanas com diferentes idades de ocupação resultaram em diferentes impactos na recarga.

Há poucos trabalhos que quantificam a recarga em áreas urbanas, sobretudo identificando as origens da água infiltrada, e que demonstram a influência da urbanização na recarga efetiva de um aquífero (Lerner, 2002). No Brasil praticamente inexistem tais estudos. As estimativas das proporções advindas de origens naturais e antrópicas na recarga também são pouco estudadas e praticamente desconhecidas.

Antes de quantificar a recarga urbana o pesquisador deve identificar quais das fontes discutidas anteriormente estão presentes na área (Lerner, 2002). Os estudos em escala local envolvem a identificação de todo o encanamento da rede de abastecimento e da rede de esgoto, da rede pluvial, áreas de armazenamento de água, fossas sépticas, áreas de irrigação e superfícies impermeáveis e, então, todos os pontos de recarga associados a eles (Lerner, 2002).

São quatro os principais métodos ou técnicas usados para estimar recarga (Lerner *et al.*, 1990), que podem ser aplicados nos vários estratos do solo (superfície, zona não saturada e zona saturada): i) medida direta, que abrange apenas a recarga por precipitação ou perdas de drenagens, ii) balanço hídrico, no qual a recarga seria a diferença entre o total de água que entra e o total da água que sai, da área de estudo, com a vantagem de que alguns fluxos são fáceis de medir e a desvantagem que outros são muito difíceis (p.ex. fluxos em tempestades ou em fortes chuvas tropicais, evapotranspiração e escoamento superficial); iii) aproximações darcynianas, que através da aplicação da fórmula de Darcy, se obtém a velocidade do fluxo, permitindo ser calculada a recarga; iv) técnicas com traçadores, nas quais elementos químicos específicos (ou marcadores), já presentes no ambiente, ou aplicados pelo pesquisador, permitem, através da sua concentração na água subterrânea e na fonte, calcular a recarga.

Os mecanismos que influenciam a recarga (clima, geologia, geomorfologia), bem como a escala de tempo e espaço que se quer investigar e o objetivo são determinantes na escolha do método (Wahnfried & Hirata, 2005).

Os métodos de balanço hídrico são baseados em equações que incluem a água que entra e sai de uma certa bacia hidrográfica, ou de seu solo, como no caso do estudo da recarga. Há várias fórmulas na literatura, que levam em conta peculiaridades dos locais estudados. A versão apresentada por Scanlon *et al.* (2002) é:

$$R = P + Q_{on}^{sw} - R_0 - ET^{sw} - ET^{uz} - \Delta S^{snow} - \Delta S^{sw} - \Delta S^{uz}$$

Nota: R = recarga, P = precipitação, Q_{on} e Q_{off} = fluxos de água que entram e que saem da bacia, ET = evapotranspiração, ΔS = variação do armazenamento de água, R_0 = escoamento superficial para fora da bacia, sw = água de superfície, uz = zona não saturada e $snow$ = neve.

Todos os componentes da fórmula podem ser medidos ou estimados, com exceção do R que é calculado. Segundo Scanlon et al. (2002), a vantagem desse método é que ele abrange uma larga escala de tempo e espaço, variando de lisímetros (centímetros, segundos) a modelos climáticos globais (quilômetros, séculos). É um método fácil de utilizar, porém tem diversos erros associados, incluindo a estimativa de fluxos em tempestades ou em fortes chuvas tropicais, a avaliação da evapotranspiração e o estabelecimento do escoamento superficial (Lerner *et al.* 1990). Também não é recomendado quando a recarga é uma porção muito pequena do balanço hídrico, quando há alta incerteza nos dados e destinações alternativas para a água (Scanlon et al., 2002).

As técnicas aplicadas à zona saturada fornecem estimativas mais reais que as aplicadas à zona não saturada e às águas superficiais, uma vez que essa mede a água que realmente atinge o aquífero. No caso da zona saturada, os métodos mais usados são:

a) Técnicas Físicas:

- Variação do Nível de Água: é baseada no fato de que a recarga causa variações nos níveis de água de um aquífero. O problema em sua aplicação (Scanlon *et al.*, 2002 e Lerner, 2002) é que o método apenas é eficaz nos casos de recargas episódicas, pelo motivo de recargas contínuas não apresentarem variações episódicas nos níveis. Essa técnica mede a recarga natural, pois a recarga antrópica é constante e não altera o NA (Viviani-Lima, 2007).
- Estimativa darcyniana: a recarga é proporcional ao fluxo. A estimativa é bastante incerta, por causa da grande variação do parâmetro condutividade hidráulica (Scanlon *et al.*, 2002).

b) Técnicas com Traçadores

- Datação de água subterrânea: usa-se CFCs, $^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{14}C e alguns trabalhos também usam a concentração total de trítio para datar a água. A idade fornecerá uma idéia da época da recarga.
- Traçador ambiental: corresponde ao uso da concentração de determinados elementos, para, através de um balanço de massa, calcular a recarga de determinada fonte. Segundo Lerner *et al.* (2002), se um soluto é conservativo, a sua concentração na água subterrânea será proporcional à somatória de sua concentração em cada fonte. É mais bem aplicado em baixas taxas de fluxo (Scanlon *et al.*, 2002).

c) Modelamento numérico: os modelos numéricos de fluxo de água subterrânea resolvem uma equação geral que rege o fluxo da água subterrânea.

Wahnfried & Hirata (2005), aplicaram três dessas técnicas na área 1, variação do nível de água, balanço hídrico e estimativa darcyniana e concluíram que o método mais sensível, de

melhor resposta, para a escala de tempo e espaço usada para monitorar, é o de variação de nível de água (quando se tem uma boa rede de monitoramento).

Lerner em 2002, detalhando a quantificação de recarga em área urbana, apresenta uma técnica para estimar a perda de água pela rede de abastecimento: medir o fluxo mínimo noturno. Para isto, uma porção da cidade é isolada para que toda a água suprida flua por um cano, no qual o fluxo é medido entre 2h e 4h da manhã. Como o uso de água neste horário é muito pequeno, assume-se que o fluxo de entrada para esta zona é a taxa de vazamento.

No mesmo trabalho, Lerner chama atenção para o fato de que em algumas cidades, a rede de água e esgoto dificilmente são imunes à infiltração de águas pluviais e da própria água subterrânea, como já colocado anteriormente, fornecendo uma vazão muito maior que a quantidade real de esgoto descarregada para os encanamentos e inutilizando a aplicação de um balanço hídrico geral.

Para Lerner *et al.* (*op.cit.*) o bom método de cálculo de recarga deve dar atenção à água que não se torna recarga, deve se encaixar com os modelos conceituais, possuir baixos erros, e ser de fácil e econômica aplicação.

Concluindo seu artigo sobre a avaliação dos métodos de recarga, Scanlon *et al.* (2002) sugere que fluxos preferenciais devem ser demonstrados usando experimentos na zona não saturada, enquanto taxas de recarga devem ser baseadas em dados da zona saturada. Esses mesmos autores ainda mencionam que métodos que usam a condutividade hidráulica, como os darcynianos, são inerentemente imprecisos porque a condutividade hidráulica pode variar por várias ordens de magnitude.

Os autores concordam que a aplicação de vários métodos de cálculo e comparações entre eles é a melhor forma de se conseguir uma boa estimativa da recarga. Esse trabalho se aterá ao uso de marcadores ambientais (traçadores), para o estudo da recarga e contaminação de aquíferos.

Na Tabela 1, Lerner (2002) apresenta um esquema que resume as principais fontes associadas a cada soluto (traçador), normalmente usados para estudos de recarga (íons maiores, menores, traços, metais, componentes orgânicos, isótopos e outros). A seguir são apresentadas algumas peculiaridades sobre os grupos de traçadores que envolvem os elementos analisados nesse trabalho.

De acordo com Barrett *et al.* (1999), os íons maiores estão presentes em todas as águas de recarga, mas não são constantes, pois qualquer processo de troca iônica pode alterar as suas razões. Esses íons também podem ser usados para distinguir águas subterrâneas urbanas de rurais e pré-industriais de pós-industriais. O Cl^- e o SO_4^{2-} são razoavelmente conservativos, mas só em casos excepcionais terão concentrações suficientemente distintas de uma só fonte, para serem úteis (Barrett *et al.*, 1999). O nitrato é classicamente relacionado a fertilizantes rurais e o amônio a esgoto. Porém, o esgoto também contém nitrogênio orgânico

que é rapidamente transformado em amônio, que por sua vez pode ser oxidado e gerar nitrato (Barrett *et al.*, 1999). A interpretação desses dados deve ser complementada por análises isotópicas de N (Barrett, *et al.*, *op. cit.*).

Dentre os íons menores, Sr^{2+} , F^- , Br^- , CN^- , o Sr não está particularmente associado à poluição urbana (Barrett *et al.*, 1999). Ele ocorre naturalmente em precipitações e minerais carbonáticos e, conseqüentemente, se encontra nas águas subterrâneas em baixas concentrações. Para ocorrer fluoreto em quantidades significativas na água subterrânea, é necessário ter uma fonte de flúor e pH que permita a dissolução de fluorita. O flúor também pode ser incorporado à água subterrânea através do uso de fertilizantes fosfatados ou do vazamento da rede de abastecimento que transporta água fluoretada. O brometo é um íon conservativo e é liberado para o ambiente pelo uso de pesticidas ou vazamento de componentes orgânicos halogenados. Ele está associado ao Cl e se espera encontrar Br, onde entradas de Cl ocorrem. O cianeto (CN^-) é usado em processos industriais de clareamento e tingimento e atinge a água subterrânea por vazamento da rede de esgoto, mas é muito reativo e pode ser incorporado nas fases sólidas.

Os metais (Fe, Mn e metais traços) podem estar presentes em água subterrânea, como resultado da recarga por precipitação, dissolução de mineral ou atividade industrial (Barrett *et al.*, 1999). A química complicada dos metais (formação de complexos) os torna limitados no uso como traçadores (Barrett *et al.*, 1999).

A composição química dos colóides pode dar uma indicação da fonte, de maneira semelhante ao soluto. O problema é que não se sabe muito sobre o colóide, o seu comportamento no aquífero, sua interação com o soluto e o seu processo de produção (Barrett *et al.*, 1999).

Tabela 1 – Principais fontes potenciais de solutos para água subterrânea (traduzido de Lerner, 2002).

Grupo de marcadores	Fontes potenciais de solutos					
	Atmosfera	Materiais Geológicos	Agricultura	Redes de água	Redes de esgoto	Áreas industriais e comerciais
Ca, Mg, K e Na, HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl	X	X	X	X	X	X
NO_3^- e NH_4^+	X		X	X	X	X
B, PO_4^{3-}	X	X	X	X	X	X
Sr, F, Br	X	X		X	X	X
Metais Pesados	X	X		X	X	X
Clorofluorcarbonetos (CFCs)	X			X	X	X
Trihalometanos (THMs)				X	X	X
Compostos orgânicos fecais					X	
Detergentes Orgânicos					X	X
Solventes organoclorados e hidrocarbonetos					X	X
Espécies microbiológicas					X	
Partículas coloidais					X	X

Os isótopos estáveis mais usados para estudar a água subterrânea são o N, S, O e H. O nitrogênio permite identificar o esgoto, já o enxofre está ligado a várias fontes, não só à industrial, mas também à oxidação de pirita, o que dificulta o seu uso como traçador. Oxigênio e hidrogênio são componentes das moléculas de água e, por causa do fracionamento que sofrem, podem servir de traçadores da recarga pela chuva e da rede de abastecimento. Esses dois últimos serão detalhados a seguir.

O uso de diversos traçadores combinados pode aumentar a confiabilidade do resultado, sendo, deste modo, recomendável.

1.3. OS ISÓTOPOS

O número atômico (Z) representa o número de prótons presentes no núcleo de um átomo e define o elemento químico e sua posição na tabela periódica. Se o número atômico é igual, o elemento será o mesmo e terá mesma estrutura eletrônica. Quando um elemento químico tem mesmo número atômico e diferente número de massa (dado pelo diferente número de nêutrons no seu núcleo) ele é chamado de isótopo deste elemento. Como a estrutura eletrônica de um elemento químico essencialmente determina seu comportamento químico e o núcleo é responsável pelo seu comportamento físico, os isótopos de um mesmo elemento apresentam propriedades químicas idênticas, mas físicas diferentes (Faure & Mensing, 2005). O diferente número de massa dos isótopos possibilita a sua identificação, através da espectrometria de massa, e sua utilização em estudos geológicos e ambientais. Ou seja, é possível quantificar os diferentes isótopos de um mesmo elemento.

Os isótopos podem ter núcleos instáveis ou estáveis. Os isótopos de núcleos instáveis, também chamados de radioativos (isótopo pai), sofrem desintegração espontânea, por emissão de partículas nucleares (α , β), ou radiação eletromagnética (γ), e geram os isótopos radiogênicos (ou filhos). Esse processo de desintegração também é chamado de decaimento radioativo. A taxa de decaimento de cada isótopo pai para o seu correspondente filho é fixa e única, sendo conhecida como constante de decaimento (λ), que representa a probabilidade de que um átomo decaia dentro de uma unidade de tempo estabelecida (Faure & Mensing, 2005). Foram identificados por volta de 1700 nuclídeos instáveis (Clark & Fritz, 1997).

Já os isótopos de núcleos estáveis não se desintegram por nenhum processo conhecido e correspondem a aproximadamente 270 nuclídeos.

Os isótopos ambientais são isótopos de elementos em abundância e de ocorrência natural no nosso planeta, como o H, C, N, O e S. Eles são os principais elementos dos ciclos hidrológico, geológico e biológico (Clark & Fritz, 1997). A família de isótopos ambientais vem crescendo, conforme se aprimora a rotina de laboratórios e equipamentos (Clark & Fritz, 1997).

A aplicação de técnicas isotópicas, como meio para identificar a fonte e a rota de poluentes em estudos ambientais, tem aumentado na última década (Charalampides &

Monoliades, 2002), principalmente no exterior. No Brasil, esses estudos ainda são poucos ou inexistentes, em especial quando se referem à água subterrânea. A maioria dos trabalhos (Barbieri, *et al.*, 2005; Abbott *et al.*, 2000; Aquilina, *et al.*, 2005; Darling & Bath, 1988; Huddart *et al.*, 1999; Williams, 1997, Yang *et al.*, 1999; Blasch & Bryson, 2007; Philips & Gregg, 2003; Frost *et al.*, 2002; Frost & Toner, 2004; Ojiambo, *et al.*, 2003; Capo *et al.*, 1998) traz informações sobre o comportamento do Sr, do D e do O, enquanto o Pb, em água subterrânea ainda é pouco explorado (Erel, 1998; Erel *et al.*, 1990, Toner *et al.*, 2003; Caritat *et al.*, 2005). O Sr, Pb, O e H são considerados indicadores ambientais, uma vez que funcionam como uma caracterização numérica das condições ambientais de um determinado local. Eles permitem avaliar as mudanças e relacionar parâmetros internos e externos ao ambiente afetado (Charalampides & Monoliades, 2002).

Banner (2004) explica que as variações dos isótopos radiogênicos servem como traçadores de fontes e caminhos de íons dissolvidos no ciclo hidrológico, enquanto as variações de isótopos estáveis servem para traçar a fonte e o caminho das moléculas de água. Bullen & Kendall (1998) chamam os isótopos de Sr e Pb de isótopos de soluto, enquanto que os de O e H seriam os isótopos de solvente.

Os dados isotópicos são sempre reportados como razões entre os isótopos, ou seja a abundância relativa de cada massa (Dickin, 1997).

1.3.1. Isótopos Estáveis

Fundamentalmente, o que permite o trabalho com isótopos estáveis é a diferença de massa e o processo de fracionamento que possibilita identificar os diferentes isótopos de um mesmo elemento. Durante mudanças de estado e reações químicas, os elementos são fracionados, o que significa dizer que ocorre uma divisão de isótopos entre duas substâncias ou fases de uma mesma substância (água e vapor, por exemplo), que fornecerão diferentes razões isotópicas. O fracionamento é controlado principalmente pela diferença de massas dos isótopos e pela temperatura (Faure & Mensing, 2005). Segundo Kendall & Doctor (2003) o fracionamento é a mudança das proporções relativas de vários isótopos estáveis devido a reações físicas, químicas e biológicas.

Segundo Clark & Fritz (1997), o fracionamento ocorre em qualquer reação termodinâmica (fusão, solidificação, evaporação, condensação), por causa das diferenças nas taxas das reações para as diferentes espécies moleculares. O resultado é uma concentração desproporcional de um isótopo em relação ao outro, em um lado da reação. Os processos químicos, físicos e biológicos podem ser vistos como reações de equilíbrio reversíveis ou reações cinéticas unidirecionais irreversíveis. Nesses dois processos pode ocorrer o fracionamento isotópico (Kendall & Doctor, 2003).

Nos elementos mais leves (que inclui os estáveis), a diferença de massa entre os isótopos é mais pronunciada e o fracionamento é mais notável (as reações de fracionamento podem ser medidas). Portanto, as diferenças físicas serão mais acentuadas (Hoefs, 1997). Por exemplo, o ^1H e o ^2H possuem 100% de diferença de massa e os isótopos ^{87}Sr e ^{86}Sr possuem 1,15%.

Cada elemento possui o isótopo mais leve (de menor massa) e o mais pesado (de maior massa), por exemplo: o hidrogênio de massa 1 (mais leve) e o de massa 2 (deutério, mais pesado). A energia necessária para separar as moléculas de determinada substância, corresponderá à força de ligação entre os seus elementos químicos, e consequentemente entre os isótopos que formam essa molécula (Clark & Fritz, 1997). Os isótopos mais pesados terão uma ligação mais forte, e precisarão de mais energia para dissociar, do que os leves (Figura 5, Clark & Fritz, 1997). Consequentemente os núcleos mais leves reagem mais rapidamente.

O fracionamento também pode ser expresso pela relação das razões isotópicas nas diferentes fases (reações de equilíbrio), no fator matemático, alfa (α):

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B},$$

onde R_A é a razão isotópica na fase A e R_B a razão na fase B.

Figura 5— Relação entre a energia potencial e a distância entre os átomos para isótopos leves e pesados de uma molécula. A energia de dissociação difere para os dois isótopos e afeta a taxa de reação (traduzido de Clark & Fritz, 1997).

A evaporação, a condensação e a fusão da água podem levar ao fracionamento dos isótopos de O e H, enquanto processos biológicos influenciam o fracionamento do C e S (Stille & Shields, 1997). Na tabela 2 é possível observar as diferenças das propriedades físicas das moléculas de água, de acordo com sua composição isotópica, que irão determinar o comportamento das moléculas durante o fracionamento.

Tabela 2– Propriedades físicas de H₂O, D₂O e H₂¹⁸O (Hoefs, 1997).

Propriedades	H ₂ ¹⁶ O	D ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
Densidade (20°C, g/cm ³)	0,997	1,1051	1,1106
Temperatura da Maior densidade (°C)	3,98	11,24	4,30
Ponto de fusão (760 Torr, °C)	0,00	3,81	0,28
Ponto de ebulição (760 Torr, °C)	100,00	101,42	100,14
Pressão do Vapor (à 100°C, Torr)	760,00	721,6	
Viscosidade (20° C, centipoise)	1,002	1,247	1,056

No caso da água, as espécies moleculares mais leves são preferencialmente enriquecidas na fase vapor. Conforme ocorre a condensação, ou evaporação, o vapor residual, ou líquido residual, respectivamente, se tornarão progressivamente empobrecidas, ou enriquecidas, respectivamente, em relação ao isótopo pesado (Hoefs, 1997). Se colocarmos água em um béquer a uma temperatura constante e em um sistema fechado, duas reações aconteceriam: evaporação e condensação. Para evaporar, a molécula de água tem que quebrar a sua ligação com a água líquida. Os isótopos mais pesados terão ligações mais fortes, enquanto os mais leves, mais fracas, por isso na fase vapor se concentram os isótopos leves e na fase líquida os pesados.

O hidrogênio (Z=1) possui dois isótopos estáveis, ¹H e ²H (deutério, ou D), enquanto o oxigênio (Z=8) possui três: ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O. No caso do oxigênio são usados os dois isótopos mais abundantes, que são o ¹⁶O (99,796%) e ¹⁸O (0,204%), para os estudos isotópicos. A razão entre esses dois isótopos (¹⁸O/¹⁶O) fornece um valor de 0,00204 (Clark & Fritz, 1997). O fracionamento causará pequenas diferenças nessa razão, que são refletidas na 5ª ou 6ª casa decimal. Usa-se então o parâmetro delta (δ), que expressa os desvios das razões da amostra com razões de padrões internacionais, multiplicados por 1000:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{amostra}} = \left[\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{padrão}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

Um resultado de +10‰ significa que a amostra tem 10‰ ou 1% mais ¹⁸O do que a referência, ou seja é enriquecida em 10‰. Se o valor for negativo, a amostra é empobrecida em ¹⁸O em relação ao padrão.

Como o oceano é a base do ciclo meteorológico, o padrão ideal a ser usado é de uma água do mar. No caso do oxigênio e hidrogênio, o primeiro ponto de referência utilizado foi o SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), definido por Craig em 1961, cujas razões isotópicas foram estabelecidas através da média ponderada das medidas de composições isotópicas disponíveis das principais massas oceânicas (Gröning et al., 1999). Porém não havia amostra física de água para que laboratórios pudessem ser calibrados, então as razões isotópicas do

SMOW foram definidas em relação ao padrão de água NBS-1 (água do Rio Potomac do *National Bureau of Standards* – EUA), gerando uma escala SMOW para calibração de laboratórios. Durante uma comparação laboratorial da IAEA (*International Atomic Energy Agency, das Nações Unidas*), em 1965, sérias dúvidas foram confirmadas sobre a preservação do NBS-1 e possíveis mudanças de sua composição isotópica. Em um encontro da IAEA em 1966, foi recomendado o estabelecimento de dois outros padrões, um próximo ao SMOW e outro com razões mais empobrecidas observadas na natureza. Por isso, o próximo ao SMOW foi preparado por H. Craig misturando água do mar destilada, com pequenas quantidades de outras amostras de água para a sua composição isotópica se tornar próxima ao do SMOW (Clark & Fritz, 1997), que ficou pronto em 1968 e foi chamado de VSMOW (*Viena Standard Mean Ocean Water* – Padrão Vienense da média da água do mar) (Gröning *et al.*, 1999). O segundo padrão foi obtido por E. Piccotto, para águas altamente empobrecidas em relação à água do mar, e foi chamado de SLAP (*Standard Ligth Antarctica Precipitation*). Como havia então 4 padrões distribuídos pela IAEA, VSMOW, SLAP, NBS-1 e NBS-1A, em 1976 foi organizado um encontro de consultores (Gröning *et al.*, 1999) e definiu-se que os padrões usados e aceitos internacionalmente seriam o VSMOW (para a maior parte das amostras) e o SLAP (para amostras muito empobrecidas) (Gonfiantini, 1978).

1.3.1.1. Comportamento dos isótopos de H e O em meio aquoso

As diferenças de massas das moléculas de água fazem com que haja uma diferença nos valores de pressão de vapor, ou seja, as moléculas de água mais leves (H_2^{16}O) terão pressões de vapor maiores do que as mais pesadas (D_2^{18}O), por isso evaporam preferencialmente em relação às pesadas (Faure & Mensing, 2005), uma vez que, quanto maior pressão de vapor, mais baixo é o ponto de ebulição e mais rápida a evaporação. Em oposto, a molécula mais pesada na fase vapor se condensa preferencialmente em relação à mais leve. Portanto o vapor de água é empobrecido em ^{18}O e D relativamente à água do mar e o líquido que condensa desse vapor é enriquecido em relação ao vapor (Faure & Mensing, 2005).

Dessa forma, durante a remoção de chuva de uma massa de ar, o vapor residual é continuamente empobrecido no isótopo pesado, porque a chuva que sai do sistema é enriquecida em ^{18}O e D (Hoefs, 1997). Em todos os processos relacionados à evaporação e condensação os isótopos de hidrogênio são fracionados, proporcionalmente, aos isótopos de oxigênio, pois há diferenças constantes entre as pressões de vapor de H_2O e HDO e entre as de H_2^{16}O e H_2^{18}O (Hoefs, 1997). Ou seja, o ^{18}O e o D presentes nas moléculas de água são concentrados em proporções semelhantes durante a condensação ou evaporação.

O primeiro pesquisador a observar essa correlação de D e ^{18}O , foi Craig, em 1961, quando publicou a equação da reta meteórica (GMWL – *Global Meteoric Water Line*), em relação a SMOW:

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} \text{ SMOW} \quad (\text{Craig, 1961})$$

A partir de então, a composição de água meteórica pode ser previsível. A GMWL de H. Craig (1961) define a relação entre ^{18}O e ^2H de águas superficiais de todo o mundo. Clark & Fritz (1997), chamam de verdadeira Linha de Água Meteórica Global, ou *True Meteoric Water Line*, a equação obtida a partir de dados compilados por Rozanski *et al.* (1993) e corrigida para VSMOW, porque é baseada nas precipitações de 219 estações meteorológicas que compõem a rede GNIP (*Global Network of Isotopes in Precipitation*) da IAEA e WMO (*World Meteorological Organization*):

$$\delta^2\text{H} = 8,17(\pm 0,07)\delta^{18}\text{O} + 11,27(\pm 0,65)\text{‰} \text{ VSMOW} \quad (\text{Rozanski et al., 1993})$$

Em condições de forte evaporação (com mudanças de temperatura, vento, umidade e salinidade), ocorre um efeito cinético, ou de não equilíbrio, nas reações, tornando o fracionamento de ^{18}O e ^2H muito maior do que em condições de equilíbrio (Clark e Fritz, 1997). Isso resulta no fato de que a água se torna progressivamente enriquecida em ^{18}O e ^2H durante a evaporação. Essa progressão pode ser afetada pela umidade. Em condições de 100% de umidade (reações de equilíbrio) os valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ da chuva coincidem com os valores médios para os oceanos (Figura 6); quando a umidade é 50%, os dados plotam acima da GMWL; e quando a umidade é aproximadamente 85%, os valores são próximos aos da GMWL, deslocados +10‰ da água do mar (Figura 6, Clark e Fritz, 1997). Isso explica o excesso de deutério de 10‰ na equação da GMWL. O excesso de deutério é o intercepto da GMWL com a ordenada ($\delta^2\text{H}$) em um gráfico $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ e pode fornecer informações sobre a região fonte daquela chuva (Faure & Mensing, 2005).

Fatores locais geram retas meteóricas locais (LMWL), com diferentes excessos de deutério, ou seja, são paralelas a GMWL, mas interceptam a ordenada ($\delta^2\text{H}$) em pontos distintos. Às vezes possuem diferentes inclinações, que estão relacionadas à evaporação secundária durante a chuva e variações sazonais da precipitação (Clark & Fritz, 1997). A Tabela 3 apresenta Linhas Meteóricas Globais e Locais disponíveis na literatura.

A composição da água do mar hoje é semelhante a VSMOW, embora tenha variado bastante ao longo do tempo geológico (Clark & Fritz, 1997).

A distribuição de D e ^{18}O em chuva tem sido monitorada desde 1961 e analisando todos esses dados, Dansgaard (1964) estabeleceu uma correlação linear entre temperatura e $\delta^{18}\text{O}$ da média anual da chuva e demonstrou que as variações isotópicas na chuva estão relacionadas a uma série de parâmetros ambientais, como latitude, altitude, distância da costa (continentalidade) e quantidade de precipitação. O mesmo autor coloca ainda que a

temperatura interfere mais nas composições em regiões continentais próximas aos pólos, enquanto a quantidade de chuva é mais influente nas regiões tropicais.

Tabela 3 – Retas Meteóricas Globais e Locais

Região	Linha Meteórica (‰)	Referência
GMWL-1	$\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10‰$	Craig, 1961
GMWL-2	$\delta^2H = 8,17(\pm 0,07)\delta^{18}O + 11,27(\pm 0,65)‰$	Rozanski <i>et al.</i> , 1993
GMWL-3	$\delta^2H = 7,96(\pm 0,02)\delta^{18}O + 8,86(\pm 0,17)‰$	Faure & Mensing, 2005
Hemisfério N-continental	$\delta^2H = 8,1(\pm 1)\delta^{18}O + 11(\pm 1)‰$	Dansgaard, 1964
Mediterrâneo	$\delta^2H = 8\delta^{18}O + 22‰$	Gat, 1971
Alpes (Abril-76)	$\delta^2H = 8,0(\pm 0,1)\delta^{18}O + 12,1(\pm 1,3)‰$	Bortolami <i>et al.</i> , 1978
Alpes (Outubro-76)	$\delta^2H = 7,9(\pm 0,2)\delta^{18}O + 13,4(\pm 2,6)‰$	Bortolami <i>et al.</i> , 1978
NE Brasil	$\delta^2H = 6,4\delta^{18}O + 5,5‰$	Salati <i>et al.</i> , 1980
N Chile	$\delta^2H = 7,9\delta^{18}O + 9,5‰$	Fritz <i>et al.</i> , 1979
São Paulo	$\delta^2H = 8,2(\pm 0,3)\delta^{18}O + 5,8(\pm 1,6)‰$	Dias, 2005

Figura 6 – Efeito cinético nos isótopos durante a evaporação da água do mar para formar vapor com várias umidades (traduzido de Clark e Fritz, 1997).

A relação meteórica de ^{18}O e 2H vem do fracionamento durante a condensação da massa de vapor, mas é uma destilação *Rayleigh* (fracionamento isotópico entre dois reservatórios, enquanto um deles diminui de tamanho, segundo Kendall & Doctor, 2005) durante a chuva que é responsável pela partição de ^{18}O e 2H entre regiões quentes e frias (Clark e Fritz, 1997). Conforme a massa de ar se movimenta para regiões mais frias, ela resfria e começa a perder vapor para a chuva, que carrega os isótopos pesados. A chuva destila os isótopos pesados do vapor e empobrece a fase vapor, gerando precipitações cada vez mais empobrecidas em ^{18}O (Figura 7). Quanto menos vapor, maior é o fracionamento, maior é o enriquecimento da chuva e mais empobrecido fica o vapor.

Figura 7– Mudança no conteúdo de ^{18}O da chuva de acordo com a destilação Rayleigh, começando com $\delta^{18}\text{O}_{\text{vapor}} = -11\text{‰}$ e temperatura de 25°C e temperatura final de -30°C (traduzido de Clark e Fritz, 1997).
(Nota: ε = enriquecimento da fase vapor)

a) Efeito da Latitude

Devido à forte correlação δ -T, espera-se que as precipitações em altas latitudes (próximas ao pólo) tenham razões mais empobrecidas em ^{18}O (valores mais negativos) do que nas regiões de baixa latitude (próximas ao Equador). Dessa forma os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são mais negativos nos pólos do que nos trópicos (Figura 8). Além disso, as regiões polares se situam no final do processo Rayleigh de destilação da nuvem (Figura 7), tornando as variações (gradientes) ainda maiores (Clark & Fritz, 1997).

b) Efeito da Altitude

Em qualquer região, com baixo ou alto relevo, a chuva orográfica ocorre conforme a massa de vapor ascende na paisagem e resfria adiabaticamente (por expansão), formando a chuva (Clark & Fritz, 1997). Em grandes altitudes, onde as temperaturas são menores, as chuvas serão empobrecidas em isótopos pesados (Figura 8). Para o valor de $\delta^{18}\text{O}$ o empobrecimento varia de -0,15 a 0,5‰ a cada 100m (aumentando a altitude), enquanto que para o $\delta^2\text{H}$ a diminuição é de -1 a -4‰ (Clark & Fritz, 1997). Isso pode ser usado para distinguir águas subterrâneas recarregadas a elevadas altitudes, das recarregadas a baixas altitudes, ou fontes de chuvas provenientes de alta ou baixa latitude.

c) Efeito Continental

As massas de terra têm o efeito de forçar a chuva. As precipitações costeiras são isotopicamente enriquecidas em ^{18}O , enquanto as regiões interiores, mais frias, recebem precipitações isotopicamente empobrecidas em ^{18}O , com fortes variações sazonais (Figura 8; Clark & Fritz, 1997).

Figura 8– Efeitos da altitude, latitude e continentalidade nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (traduzido de Aravena, 2006).

d) Efeito Quantidade

Dansgaard (1964) observou uma relação entre a quantidade de precipitação e $\delta^{18}\text{O}$. Segundo Mazor (1991), quanto maior a quantidade de chuva, mais empobrecida se torna a composição isotópica da mesma, uma vez que o vapor residual fica mais empobrecido. Nos primeiros momentos da chuva são mais enriquecidos em ^{18}O , do que os momentos finais. No caso das análises mensais, chuvas dos meses de maior precipitação são mais empobrecidas em ^{18}O , do que as chuvas dos meses de menor precipitação.

1.3.1.2. Comportamento dos isótopos de H e O na água subterrânea

Segundo Gat (1971), em clima temperado e úmido a composição isotópica da água subterrânea é semelhante à da precipitação na área da recarga. A variação sazonal de toda água meteórica é fortemente atenuada durante sua infiltração e acumulação no solo (Hoefs, 1997). Essa atenuação varia com a profundidade, a superfície e a característica do embasamento geológico, mas em geral águas subterrâneas profundas não demonstram variação sazonal nos valores δD e $\delta^{18}\text{O}$ e têm composição isotópica próxima à média anual de precipitações (Hoefs, 1997).

Segundo Mazor (1991), se os dados isotópicos de O e H plotarem próximos à reta meteórica global (GMWL), é excluída a possibilidade de processos secundários de fracionamento, como evaporação anterior à infiltração ou troca isotópica dentro do aquífero. Já

se os dados se posicionarem abaixo da reta, pode significar que ocorreu um fracionamento ou que a água é mais antiga do que a precipitação, ou seja, foi recarregada em um clima diferente do atual.

1.3.2. Isótopos Radiogênicos

Segundo Banner (2004), o uso de isótopos radiogênicos em estudos ambientais serve para traçar fontes e transporte de constituintes dissolvidos ou detríticos, nos ciclos sedimentares, hidrológicos e biogeoquímicos.

Para um isótopo de soluto ser um traçador eficiente das reações de intemperismo e caminhos de fluxo, é necessário: 1) haver diferença significativa das composições isotópicas entre os minerais da área de estudo e as soluções de intemperismo; 2) as soluções intempéricas devem ser capazes de carregar os nuclídeos traçadores para longe dos locais de intemperismo (Bullen & Kendal, 1998). Para Sr e Pb o importante é que a idade dos minerais reflitam diferenças das composições isotópicas que serão incorporadas pelos influxos atmosféricos e antropogênicos (Bullen & Kendal, *op. cit.*).

1.3.2.1. Estrôncio (Sr)

O estrôncio (Sr) não pertence aos elementos maiores, mas é um substituto para o Ca e pode ser considerado um análogo desse elemento. O Sr ocorre como 4 isótopos: ^{84}Sr (0,6%), ^{86}Sr (9,9%), ^{87}Sr (7%) e ^{88}Sr (82,5%). O ^{87}Sr é o único isótopo radiogênico, gerado pelo decaimento do isótopo radioativo ^{87}Rb , através da emissão de uma partícula β , com constante de decaimento de $1,42 \times 10^{-11}$ /ano e meia-vida de 48,8 Ga. Por convenção, a razão isotópica é expressa como razão em relação ao isótopo estável ^{86}Sr , ou seja, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

O Rb é um elemento alcalino, que forma íons com valência +1 e substitui o K nos minerais. Ele possui dois isótopos, o ^{85}Rb e o ^{87}Rb (radioativo). Os principais minerais que contêm Rb são: muscovita, biotita, ortoclásio, microclínio, argilas (ilita) e evaporitos (silvita e carnalita) (Capo *et al.*, 1992).

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tem uma ampla distribuição e variação, sendo que cada compartimento terrestre tem razões isotópicas de Sr características e que variam no tempo. Isso faz do Sr uma boa ferramenta para avaliar as mudanças ambientais que envolvem o ciclo hidrológico do Sr (Banner, 2004). As variações das razões isotópicas no meio também atuam como impressões digitais naturais da interação rocha-água (Blum & Erel, 2005).

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ atual de uma rocha é fruto da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial somada à que foi formada pelo decaimento desde a sua cristalização. Quanto mais antiga é a rocha, maior a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, mais radiogênica ela é, ou seja, mais isótopo radiogênico ela possui. Se diferentes minerais cristalizarem de um mesmo magma, eles terão a mesma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

inicial, mas diferentes proporções relativas de Rb/Sr de acordo com os sítios preferenciais de incorporação de Rb ou Sr na rede cristalina do mineral (Bullen & Kendal, 1998). Como o Rb e o Sr possuem comportamentos químicos contrastantes, eles ocuparão preferencialmente diferentes minerais de acordo com a afinidade geoquímica. Comumente, a razão Rb/Sr aumenta na seguinte ordem: plagioclásio, hornblenda, K-feldspato, muscovita e biotita. Como regra geral, portanto, o plagioclásio terá menos Sr radiogênico do que as micas.

Segundo a série de estabilidade de Goldich (1938), os minerais silicáticos com maiores taxas de intemperismo são os silicatos ricos em Ca (olivina e feldspatos cálcicos) e o com menor taxa é o quartzo. Entre esses extremos estão: piroxênio, anfibólio, feldspato sódico, biotita, feldspato potássico, muscovita e argilominerais (em ordem decrescente de taxa de intemperismo, da olivina para o quartzo). Dependendo da idade da rocha fonte e dos minerais formadores de determinado sedimento, sua composição isotópica será mais radiogênica se a rocha for mais antiga e os minerais predominantes forem os mais ricos em potássio (ou Rb).

As principais fontes de Sr na natureza são as rochas. O intemperismo é o principal mecanismo que retira Sr de materiais rochosos e o adiciona ao ciclo hidrológico, na forma de íons com valência +2. Como o Sr acompanha o Ca, reações de dissolução de minerais ricos nesses elementos (calcita, diopsídio, caolinita) são uma das responsáveis pela liberação do Sr para um meio aquoso (Banner, 2004). O principal agente é o ácido carbônico, formado pela combinação de dióxido de carbono e água. Exemplos:

1) Dissolução da Calcita:

2) Dissolução do Diopsídio:

3) Conversão de Anortita em Caolinita:

No intemperismo, as reações que envolvem o Sr variam em função do tipo de rocha, clima, tipo e espessura de solo, tipo de vegetação, relações de porosidade-permeabilidade e influências antrópicas (Banner, 2004).

Segundo Capo *et al.* (1992), os minerais onde o Sr substitui o Ca são: plagioclásio, apatita, sulfatos (gipso e anidrita) e carbonatos (calcita, dolomita e aragonita). Os mesmos autores mencionam que em alguns casos o Sr^{2+} pode substituir o K^+ , enquanto o Si^{4+} é substituído por Al^{3+} (vermiculita e esmectita).

Não ocorre fracionamento do Sr na natureza, por processos intempéricos ou biológicos (Capo *et al.*, 1992). Conforme o Sr é removido, pela precipitação ou troca catiônica no meio aquoso, suas composições isotópicas permanecem inalteradas (Frost & Toner, 2004). A

química da água muda, mas as composições isotópicas não. Por isso os isótopos de Sr podem fornecer informações sobre as fontes dos solutos existentes na água (Gosselin *et al.*, 2004).

Uma vez liberado na natureza, o Sr pode ser incorporado por animais, nas suas partes duras, de acordo com o ambiente em que vivem e sua dieta, ou pelas árvores, depois de depositados nas suas folhagens e dissolvidos de alguma forma (Capo *et al.*, 1992). Atividades humanas também podem emitir Sr para a atmosfera, tanto na queima de árvores, como em manipulação com as rochas (obras, minerações, indústrias).

Como o Sr não é um elemento volátil, ele predominantemente permanece nos oceanos durante a evaporação, fazendo com que as concentrações de Sr na água de chuva sejam muito baixas (Banner, 2004). O tempo de residência do Sr no oceano é de 5 Ma, representando o tempo em média que um átomo de Sr permanece em solução no oceano antes de precipitar (Banner, 2004). A água de chuva (ou neve, ou serração), é um dos meios que rege a transferência de produtos químicos benéficos ou tóxicos para a superfície terrestre (Krupa, 2002). As concentrações de Sr na chuva diminuem com o aumento da continentalidade e aumentam regionalmente, se houver emissão desse elemento no ar, geralmente ligado a atividades mineradoras, ou ventos que tragam poeira de solo rico em Sr (Banner, 2004). Em maiores altitudes ocorre aumento do volume de chuva, devido a efeitos orográficos, e conseqüente diminuição da concentração de Sr na chuva (Capo *et al.*, 1992). O aumento dessas concentrações na água, geralmente está relacionado à água existente perto de minas ou águas utilizadas em processos de escavação (desmonte hidráulico) (Stille & Shields, 1997).

Com relação às águas superficiais, a composição isotópica de Sr é primeiramente controlada pelas rochas que elas percorrem, por sua composição química e idade. Rochas antigas fornecem razões isotópicas de Sr mais radiogênicas nas águas, enquanto rochas jovens poderão fornecer razões isotópicas mais baixas (Banner, 2004). Rochas sedimentares também podem apresentar razões radiogênicas, se formadas pela erosão de rochas antigas. Rochas de derivação mantélica, ricas em minerais ferromagnesianos, de menor afinidade com o Rb, possuem baixas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e as de derivação crustal, ricas em minerais félsicos e de maior afinidade com o Rb, razões isotópicas mais radiogênicas.

Nas águas subterrâneas, a variação isotópica de Sr é semelhante a das águas superficiais, refletindo a idade e o tipo de rocha do aquífero, mas podendo ser mais efetiva, já que a temperatura, pressão e forças iônicas são maiores em profundidade, além do que o tempo e a área de contato com a rocha também são maiores (Banner, 2004), promovendo uma maior interação água-rocha. A água subterrânea adquire Sr durante a recarga e ao longo do seu fluxo hidráulico, conforme ela interage com os minerais presentes na rocha reservatório. A evolução da composição química dessa água é função do tempo de interação, composição inicial da água, mineralogia, intemperismo e cimentação (Gosselin *et al.*, 2004).

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água subterrânea será reflexo das quantidades relativas de Sr derivado dos diferentes minerais. Como cada mineral é dissolvido em uma taxa diferente, a quantidade de Sr dissolvida também será função do tipo de mineral presente, ou seja, mesmo que o mineral seja rico em Sr, ele pode contribuir com menos Sr do que um que seja mais pobre nesse elemento. Fatores como pressão de CO_2 e presença de ácidos orgânicos, podem influenciar nas taxas de dissolução (Bullen & Kendal, 1998).

A composição isotópica de Sr na água subterrânea marca a interação rocha-água e o caminho do fluxo (de qual unidade geológica provém determinado fluxo de água, por exemplo), podendo ser usado como um traçador dinâmico para limitar os padrões de fluxo de subsuperfície (Gosselin *et al.*, 2004). Na Tabela 4 podem ser observados os valores das razões isotópicas médias de Sr de alguns materiais.

Tabela 4 – Razões Isotópicas de Sr em alguns materiais.

Material	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Fonte
Crosta continental	0.716	Banner, 2004
Basaltos oceânicos	0.704	Banner, 2004
Água do mar atual	0.7092	Banner, 2004
Rio Amazonas	0.7109	Banner, 2004
Rio Ganges (Índia)	0.7257	Banner, 2004
Carbonatos marinhos fanerozóicos	0.707-0.709	Capo <i>et al.</i> , 1992
Poeira do Saara	0.715-0.747	Capo <i>et al.</i> , 1992
Chuva em áreas oceânicas	0.709	Capo <i>et al.</i> , 1992

Segundo Frost *et al.* (2002), a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água subterrânea aumenta com o aumento da distância da área de recarga, ou seja com o aumento da interação rocha-água ao longo do caminho do fluxo. No caso estudado por esses autores, as amostras de água de poços, com baixa razão isotópica e longe da área de recarga indicaram mistura de fontes, enquanto as baixas razões na área de recarga indicaram que não houve tempo de residência suficiente para a água adquirir razões mais radiogênicas, características das águas subterrâneas da região. A não alteração das razões ao longo do tempo pode indicar que as águas subterrâneas não sofreram influência da recarga, se a assinatura da recarga for diferente (Frost & Toner, 2004).

1.3.2.2. Chumbo (Pb)

O Pb é um dos primeiros venenos do meio ambiente, produzidos pelo homem (Stille & Shields 1997). Há indícios de contaminação de Pb no leste da Irlanda, por exploração de mina de prata na Espanha, no período do Império Romano, durante o I e II séculos A.D (Schettler & Romer, 2006). Foi usado como aditivo antidetonante (quanto maior o poder antidetonante, maior a octanagem e maior a capacidade de suportar altas compressões sem sofrer detonação) na gasolina (Andrews *et al.*, 1996), a partir de 1923, mas devido a sua ação

prejudicial, muitos países, inclusive o Brasil (na década de 1980), proibiram o seu uso para esse fim. O Pb é emitido para atmosfera através de pequenas partículas que podem ser transportadas por correntes de ar por grandes distâncias, desde latitudes medianas até o Ártico ou Antártica (Åberg *et al.* 1999). Trata-se de um poluente de escala global.

Segundo Deutsch (1997), as fontes antropogênicas de Pb que podem contaminar um ambiente natural são: descarte de baterias com ácidos de Pb, entulho em aterro com tinta à base de Pb, restos do processamento de minerais com Pb (galena), aerossóis de gasolina com Pb, tinta, inseticidas (PbHAsO_4) e adubo à base de esgoto. A queima de árvores também pode liberar Pb para a atmosfera (Åberg *et al.*, 1999). Stille & Shields (1997), colocam que as principais fontes naturais de Pb na chuva são: pó de silicatos (pó de solo) e atividade vulcânica.

O Pb ocorre naturalmente como quatro isótopos: ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) e ^{208}Pb (52,4%). O ^{206}Pb e o ^{207}Pb são formados pelo decaimento radioativo do ^{238}U ($\lambda=1,55125 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ e meia-vida de 4,5 Ga) e ^{235}U ($\lambda=9,8485 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ e meia-vida de 0,7 Ga), respectivamente, enquanto que o ^{208}Pb é o produto do decaimento radioativo do ^{232}Th ($\lambda=0,49475 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ e meia-vida de 14,1 Ga). Esses decaimentos não são simples, tratam-se de séries de decaimento (Figura 9), onde são formados vários elementos intermediários. O ^{204}Pb é o único não formado por decaimento radioativo e pode ser considerado estável. As abundâncias dos isótopos de Pb são expressas em relação ao ^{204}Pb (Doe, 1970), o menos abundante. Para estudos ambientais definiu-se utilizar as razões entre os três isótopos radiogênicos (^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb), já que as razões entre esses isótopos são medidas com melhor precisão (Rabinowitz & Wetherill, 1972).

Além das emissões de Pb provocadas pelo homem (emissão veicular, refino de metais não ferrosos, fundições, queima de carvão e combustíveis e incineradores), que insere o Pb no ciclo da água, através da sua liberação na atmosfera, o Pb também pode ser incorporado a partir das rochas e solos, através do contato com o meio ácido, que libera o íon Pb^{2+} . Como esse íon tem o tamanho e carga muito similar ao do Ca^{2+} , acaba sendo um substituto do mesmo nas estruturas de alguns minerais. Nesse caso também é o intemperismo que libera o Pb para o ciclo hidrológico.

Assim como o Rb e o Sr, os minerais incorporam U e Pb de maneira diferente, de acordo com sua afinidade química e a estrutura cristalina do mineral. Por exemplo, os feldspatos não possuem espaço para o U nem o Th em seu retículo cristalino, portanto fornecerão razões isotópicas pouco radiogênicas (com menor quantidade de ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb), em comparação com a hornblenda e a biotita que incorporam U e Th (Bullen & Kendal, 1998). Como a hornblenda tem maior tendência em incorporar minerais traços como a monazita (rica em Th) e a biotita incorpora mais zircão (rico em U), ela possuirá razões Th/U maiores e assim maiores $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para uma mesma $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Bullen & Kendal, *op. cit.*).

Dependendo de como o Pb industrial foi produzido e liberado para a natureza, pode-se identificar a contaminação industrial (Stille & Shields, 1997). A espectrometria de massa nos permite não só diferenciar o Pb industrial do Pb natural, mas também ajuda a traçar a contaminação (Rabinowitz & Wetherill, 1972). Para tanto são usadas as razões isotópicas de Pb.

O Pb industrial provem de corpos de minério. O mineral de minério de Pb é a galena, que não incorpora nem U, nem Th, por causa da sua estrutura cristalina. Como ^{206}Pb e ^{207}Pb são produzidos pelo decaimento do ^{238}U e ^{235}U , não existindo U, não haverá mais produção de Pb radiogênico, após a formação do minério, fazendo com que a composição isotópica de Pb seja a mesma da época da formação do minério. Uma vez que a composição isotópica de Pb não é alterada por processos físicos ou químicos, a composição isotópica de Pb de um ambiente contaminado deve ser a mesma da fonte contaminante ou da mistura de contaminantes (Doe, 1970; Bollhöfer *et al.*, 1999), ou seja dos minérios utilizados na produção de materiais industriais.

Ault *et al.* (1970) determinaram razões de Pb em plantas e solos, passando por uma rodovia que ligava Nova Iorque e Filadélfia. Foram encontradas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ menos radiogênicas próximo à rodovia, que aumentavam conforme se afastava da mesma. Isso ocorre porque o Pb da gasolina nessa região era menos radiogênico do que o Pb original do ambiente (Pb geogênico), ou seja, possui menos ^{206}Pb (isótopo radiogênico). Erel (1998) afirma que as razões isotópicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) do Pb antropogênico (proveniente de minérios) são geralmente menos radiogênicas do que os derivados de rochas.

Åberg *et al.* (1999) menciona que cada litro de gasolina (com baixo teor de Pb) pode emitir 0.15 g de Pb, já a queima de 1 tonelada de madeira pode liberar 4,7 g Pb, a combustão de 1 tonelada de carvão libera de 1 a 10 g Pb e a combustão de 1 tonelada de óleo residual, de 2 a 6 g.

Segundo Deutsch (1997), quando um contaminante entra em um ambiente natural ele pode ser imobilizado ou mobilizado pelas condições do meio. O Pb é um elemento bastante imóvel, sendo que o solo consegue imobilizá-lo facilmente. Dois fenômenos podem ocorrer com o Pb, um é a precipitação em forma de um mineral e o outro é a adsorção. Sob condições oxidantes o Pb pode formar carbonatos ou óxido/hidróxidos, mas sob condições redutoras formam-se minerais de sulfetos, que são muito insolúveis (Deutsch, 1997). O mesmo autor afirma que o Pb também pode formar complexos orgânicos, com os solventes das tintas, aumentando a sua mobilidade. Apenas um pH abaixo de 3,1 consegue mobilizar o Pb (Deutsch, 1997).

Quando a contaminação é localizada e a concentração de Pb na fonte é alta, a quantidade de Pb que entra pode exceder a capacidade de imobilização do sistema, tornando o Pb móvel (Deutsch, 1997).

	Série do U-238						Série do Th-232						Série do U-235					
U	U-238 4,51x10 ⁹ a		U-234 2,48x10 ⁵ a										U-235 7,13x10 ⁸ a					
Pa	↓	Pa-234 1,18m	↓										↓	Pa-231 3,2x10 ⁴ a				
Th	Th-234 24,1 d		Th-230 7,52x10 ⁴ a				Th-232 1,39x10 ¹⁰ a		Th-228 1,9a				Th-231 25,6h	↓	Th-227 18,6d			
Ac			↓				↓	Ac-228 6,13h	↓					Ac-227 22,0a	↓			
Ra			Ra-226 1601a				Ra-228 5,7a		Ra-224 3,64d						Ra-223 11,1d			
Fr			↓						↓						↓			
Rn			Rn-222 3825d						Rn-220 54,5s						Rn-219 3,92s			
At			↓						↓						↓			
Po			Po-218 3,05m		Po-214 1,6x10 ⁻⁵ s		Po-210 138,4d		Po-216 0,158s		Po-212 3,0x10 ⁻⁷ s				Po-215 1,83x10 ⁻³ s			
Bi			↓	Bi-214 19,7m	↓	Bi-210 5,0d	↓		↓	Bi-212 60,5m	↓				↓	Bi-211 2,16m		
Pb			Pb-214 26,8m		Pb-210 21,4a		Pb-206 (isot. est. Pb)		Pb-212 10,6h		Pb-208 (isot. est. Pb)				Pb-211 36,1m		Pb-207 (isot. est. Pb)	
Tl									Tl-208 3,1m								Tl-207 4,79m	

Figura 9– Séries de decaimento U-Th-Pb (extraído de Kraemer & Generaux, 1998). Abaixo do elemento se encontra a meia-vida, onde a=anos, d=dias, m=minutos, h=horas, s=segundos.

A adsorção do Pb ocorre preferencialmente na matéria orgânica e em óxidos de Fe e Mn. Em solos não calcários precipitam $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, e em solos calcários precipita PbCO_3 (Deutsch, 1997).

Deutsch (1997) apresenta um levantamento bibliográfico sobre o comportamento do Pb no meio poroso e que no caso estudado o Pb foi retido nos primeiros 2,5 cm de solo: 41% ficaram retidos na matéria orgânica e 28% em minerais carbonáticos ou óxidos de Fe não cristalinos, 8% são relativamente móveis e 4% são residuais.

Stille & Shields (1997) afirmam que há forte correlação entre o Pb e o carbono orgânico, já que o Pb deixa de existir quando o C orgânico oxida. Os mesmos autores acrescentam que o Pb antropogênico (industrial) só foi encontrado nos primeiros 2 cm do perfil do solo, mas que a oxidação do C orgânico libera ácido que ataca minerais acessórios ricos em U e permite a mobilização do Pb radiogênico.

O transporte do Pb no meio poroso depende da advecção (fluxo de soluto determinado pelo fluxo da água subterrânea), difusão (fluxo do contaminante determinado pela diferença de concentração do contaminante), dispersão (ocorre diluição do contaminante), adsorção,

produção e decaimento, mas em casos simples (fluxo transiente em única direção), devem influenciar apenas a advecção, a dispersão e a adsorção (Erel, 1998). No mesmo trabalho o autor conclui que: (i) o Pb migra 1000 vezes mais lentamente do que a água, (ii) a 33 cm da superfície do solo já não há vestígios de Pb antropogênico e (iii) o tempo de residência do Pb é de 100-200 anos para solo seco e com pouca matéria orgânica.

Erel *et al.* (1990), mostram que a razão isotópica da água subterrânea, estudada no artigo, é intermediária entre a razão do resíduo (geogênico) e a razão do componente solúvel (antropogênico) das amostras do perfil do solo, o que indica que certa quantidade de Pb industrial atingiu água subterrânea.

A quantidade de Pb presente na atmosfera é muito baixa, em relação aos outros elementos. É necessário um mecanismo para concentrar esse elemento, que acaba sendo a chuva ou a neve, ou qualquer precipitação úmida. A água da chuva traz o Pb em suspensão no ar e possui uma quantidade um pouco maior de Pb do que o ar (Doe, 1970). Nos oceanos o tempo de residência do Pb é de 50 anos, bem menor que o Sr (Banner, 2004).

Existe uma relação entre a acidificação do meio aquoso e a quantidade de Pb dissolvido. Widerlund *et al.* (2002) colocam que o Pb pode ser retirado de sedimentos, como resultado da acidificação de água de lagos.

As razões isotópicas de Pb na água subterrânea deveriam ser semelhantes às da água da chuva na região da recarga. Se a acidez dessa água for baixa o suficiente para extrair o Pb das rochas do aquífero, então haverá uma mistura das assinaturas isotópicas do aquífero com a da chuva. Por outro lado, se houver contaminação da rede de esgoto ou da rede de abastecimento, esses valores também serão detectáveis, por comparação com as razões isotópicas obtidas tanto na água subterrânea, quanto na água da rede de abastecimento, nos sedimentos e na chuva.

O padrão de potabilidade para Pb é 0,05 mg/L, segundo Deutsch (1997), mas a portaria 518 do Ministério da Saúde (2004) indica o valor de 0.01 mg/L. A tabela de valores orientadores (CETESB, 2005) para solos determina que deve haver intervenção, quando as concentrações de Pb estão acima de 180 ppm (áreas rurais) ou 300 ppm (áreas residenciais). Toner *et al.* (2003) recomendam que sejam analisados e utilizados os 4 isótopos de Pb, 208 (toriogênico), 206, 207, (uranogênicos) e o 204 (primordial), principalmente na elaboração de gráficos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. INSTALAÇÃO DOS POÇOS

Antes das perfurações dos poços, foi feita uma amostragem integral do material geológico, para se determinar as profundidades nas quais seriam posicionados os filtros, com o

equipamento *Geoprobe*, que permite acoplar um tubo amostrador de polietileno, dentro da haste de aço, recuperando amostras praticamente indeformadas. Contudo, não foi possível recuperar amostras indeformadas de toda a profundidade perfurada, nas duas áreas, mas algumas amostras dos níveis mais profundos foram coletadas. Para isso foram utilizados o *hollow-stem auger* (perfuração rotativa) e o trado caneco manual, para a perfuração, além do *Geoprobe*, que permitem a recuperação de amostras deformadas. Os filtros foram instalados logo abaixo do nível de água e anteriormente ou posteriormente à camada de argila presente nas duas áreas.

A instalação dos poços consistiu na colocação de filtro de 1m ou 1,5m de comprimento acoplado a tubos de polietileno com 1" de diâmetro para os níveis mais rasos e tubos geomecânicos de PVC com 2" ou 1½" de diâmetro para o nível mais profundo. O espaço anelar entre a parede do furo e o filtro foi preenchido com pré-filtro de areia selecionada (tipo Jacaré), até cerca de 0,5 m acima do filtro, com o objetivo de minimizar a entrada de sedimentos finos no poço. Acima disso, para efetuar a selagem adequada dos poços, foi colocada uma camada de bentonita em pelotas no espaço anelar compreendido entre a parede da perfuração e o revestimento de PVC. Nos poços mais rasos, foi colocada bentonita em pó. O espaço anelar restante foi preenchido com sedimento da própria sondagem e, os 20 cm superiores, com cimento. Visando garantir a integridade do poço, a boca do poço foi fechada usando-se uma tampa de pressão com cadeado. Todos os poços receberam um acabamento com caixa de concreto cerca de 10 cm acima do nível do solo, onde foram instaladas câmaras de calçada em ferro fundido.

2.2. AMOSTRAGEM

A pesquisa envolveu a coleta de amostras de água subterrânea, água de chuva, água da SABESP e material geológico, que foram encaminhados para análises químicas (cátions, ânions, DFRX, ICP-MS e FRX) e isotópicas. A coleta das águas teve a duração de um ano hidrológico, para abranger toda a variação climática possível (Abbott *et al.*, 2000; Andreo *et al.*, 2004; Aquilina *et al.*, 2005; Darling & Bath, 1988; Huddart *et al.*, 1999; O'Driscoll *et al.*, 2005; Taylor & Howard, 1996; Williams, 1997).

As coletas de água dos poços, de ambas as áreas, são mensais, foram iniciadas no mês de fevereiro de 2004 e concluídas em Abril de 2005. Nos dois primeiros meses a coleta foi feita de modo parcial (apenas dos níveis mais rasos de todos os poços e de alguns mais profundos). A partir do mês de Abril de 2004 foram coletadas amostras de todos os poços e todos os níveis possíveis, pois alguns poços se encontraram secos em determinados meses (Tabela 5). O valor zero em algumas amostras, a partir do mês de Abril de 2004, indica ausência de água no poço (P2Vc e P3Va, P6Va), o que ocorreu principalmente nos meses de seca (Julho a Agosto). Nesses casos, algumas vezes foi possível coletar apenas amostras para

isótopos estáveis, e por isso somente a análise de isótopos estáveis é mencionada na Tabela 5 (amostra 05-P6Va – mês de Julho de 2004).

A água da rede de abastecimento foi coletada no bairro da Vila Eutália, a partir do mês de março de 2004, e na Cidade Universitária, a partir de outubro de 2004, conforme permissão do PURA (Programa de Uso Racional de Água da USP). No caso da Vila Eutália, as amostras foram coletadas na torneira mais próxima ao registro de água de uma residência, para minimizar os efeitos do encanamento da casa na água coletada. Na USP, as amostras foram coletadas junto à entrada principal de água para o campus.

A princípio, como a variação dos poços profundos do Instituto de Geociências e da água da SABESP deve ser menor, optou-se por coletar uma amostra em cada estação climática (verão, inverno, outono e primavera). A partir da sexta campanha, coletaram-se essas amostras seguidamente, exceto nos meses de dezembro/2004 e fevereiro/2005.

2.2.1. Coleta das Amostras de Água

2.2.1.1. Procedimentos pré-amostragem

Para as amostragens de água dos poços é necessário garantir que a água a ser coletada seja do aquífero e não a água estagnada no poço. Sendo assim, é importante realizar a purga do poço, removendo pelo menos três vezes o volume de água presente no poço (Gibs, J. & Wilde, F.D., 1999; Appleyard, 1995; Frost *et al.*, 2002). No caso de poços amostrados por bomba peristáltica, esse volume pode ser traduzido por um tempo de bombeamento, que garantirá a troca da água parada no poço, por água do aquífero (Farah *et al.*, 2000; Frost & Toner, 2004; Toner *et al.*, 2003). Uma outra forma de determinar esse tempo de purga é basear-se na estabilização dos parâmetros medidos no campo (pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, temperatura e Eh), o que foi feito nesse projeto, utilizando equipamentos portáteis da marca WTW.

Uma bomba peristáltica da marca *Geopump*, ligada à uma corrente elétrica, puxa a água do poço, utilizando um método de baixa vazão (Puls & Barcelona, 1996), com uma mangueira de polietileno de 1/4" (cada nível de cada poço tem o seu conjunto de mangueira, que é lavada com a água a ser coletada por, pelo menos, dez minutos antes da amostragem, para evitar contaminação) e despeja o conteúdo em potes de vidro com rolhas largas de borracha, furadas para encaixe dos eletrodos, que medem o pH, o Eh, a condutividade elétrica (CE) e a temperatura, formando um sistema em linha. Esses parâmetros só são anotados depois que os valores estabilizam (se mantêm constantes por cinco minutos, pelo menos). No método de baixa vazão mantém-se o nível de água sem muita variação durante o procedimento de amostragem, controlando o nível de água no poço, com um medidor de nível elétrico da marca Hidrosuprimentos.

Com relação às amostras da SABESP, também foram medidos os parâmetros pH, Eh, condutividade elétrica (CE) e temperatura da água, antes da amostragem, mas sem montagem do sistema em linha, uma vez que a amostra foi obtida de uma torneira.

2.2.1.2. Procedimento de amostragem

Após a estabilização dos parâmetros, a água de amostragem era usada para lavar pelo menos três vezes cada frasco que seria utilizado (Gibs, J. & Wilde, F.D., 1999; Ojiambo *et al.*, 2003; Petelet *et al.*, 1998), apropriado a cada tipo de análise. No caso das análises químicas, os frascos são de polietileno e não necessitam de descontaminação prévia. No caso dos isótopos radiogênicos, os frascos não podem ser de metal (Gibs, J. & Wilde, F.D., 1999), devem ser de material inerte, polietileno, teflon ou vidro, porém uma vez que os frascos devem ser previamente descontaminados com ácidos em aquecimento (Frost & Toner, 2004; Toner *et al.*, 2003) e o vidro contém Pb, o polietileno ou teflon são os melhores materiais para coleta, além de serem de manuseio mais fácil. Portanto foram utilizados frascos de 500 ml de polietileno de baixa densidade (PEBD), previamente descontaminados, de acordo com Martins *et al.* (2008).

No início do projeto, estavam sendo coletadas duas garrafas de 500 ml, uma para filtrar e outra não. Com os resultados dos testes para implantação da metodologia analítica (Martins *et al.*, 2008), foi decidido que as amostras iriam ser filtradas e acidificadas e a partir do mês de Outubro de 2004, apenas uma garrafa de 500 ml foi coletada. O número de campo é dado de acordo com o período da coleta, local, o poço e a profundidade. Por exemplo, a amostra 05-P3Ra foi coletada no mês de Julho de 2004 (quinta campanha de amostragem, letra m na Tabela 5), corresponde à água de poço (indicado pela letra P), localizado na Raia Olímpica, (indicado pela letra R), e do nível mais raso (letra a). Assim, V é de Vila Eutália, C de CRUSP e G de Geociências, enquanto a, b e c são as profundidades, da mais rasa para a mais profunda. Como os poços são multiníveis, um mesmo poço pode ter três profundidades diferentes. As amostras da SABESP foram nomeadas da seguinte forma: SBUSP, amostras da rede SABESP da USP e SBVE, da rede SABESP da Vila Eutália, precedido de dois números correspondentes à etapa de coleta (Tabela 5). Dessa forma, a amostra 05-SBVE corresponde à amostra de água da SABESP da Vila Eutália, coletada na quinta etapa de campo (mês de Julho de 2004).

No caso dos isótopos estáveis, a principal preocupação com a amostragem de água é que não ocorra fracionamento após a coleta, portanto devem-se minimizar os efeitos de evaporação. Por isso são usados frascos de coloração âmbar, que evitam a penetração de luz, que são preenchidos completamente e tampados com batoque, com o cuidado para não se deixar bolhas de ar dentro do frasco. Depois os frascos são fechados com tampa rosqueada e etiquetados. É importante também manter a temperatura sem alteração, para que não haja fracionamento. Alguns autores enterram o frasco ou o mantêm embrulhado, principalmente em

amostragens de longo período (mensais), como a da chuva (Abbott *et al.*, 2000; Andreo *et al.*, 2004; O'Driscoll *et al.*, 2005). Outros destacam o fato dos frascos terem sido vedados com parafina/cera, para evitar evaporação, principalmente no caso dos isótopos estáveis (Andreo *et al.*, 2004), ou vedados com uma fita isolante (Ojiambo *et al.*, 2003).

Na Tabela 5 são apresentadas todas as amostras coletadas de poços e da SABESP, totalizando 705 amostras, bem como as análises que foram feitas em cada amostra.

a) Água de chuva

A chuva foi coletada de dois modos, mensalmente e pontualmente, nos dois locais de estudo (área mais impermeabilizada e menos impermeabilizada), indicados na Figura 2. A coleta mensal recolhe a chuva do mês inteiro e foi usada apenas para análise de isótopos estáveis, uma vez que o Pb pode precipitar ou formar colóides que adsorvem na parede do galão. A coleta de chuva pontual começa no início da chuva e pára no seu término, não deixando o frasco de coleta exposto à deposição seca (*dry deposition*). Ela foi usada para análises de isótopos radiogênicos.

No caso da coleta de água de chuva pontual, para isótopos radiogênicos, a amostra tem contato com as garrafas descontaminadas e com um funil de plástico (Figura 22), que também deve ser descontaminado. A descontaminação do funil ocorre da seguinte forma:

1. O funil (diâmetro de 343 mm) é lavado com detergente e enxaguado com água purificada (MILLI-Q).
2. Ácido nítrico (10%) é colocado em uma pisseta (500 ml) e jogado em todo o funil, lentamente, dentro da capela de exaustão. Todo o conteúdo da pisseta é utilizado.
3. Utilizando uma pisseta com água purificada (MILLI-Q), o funil é enxaguado.
4. O funil é deixado para secar dentro da capela de fluxo laminar, sobre papel toalha.

No caso de amostragem de chuva, é recomendado que o funil e o frasco fiquem em locais abertos (distantes de árvores) e em uma altura suficiente (1 a 5 metros) para minimizar a ressuspensão do solo durante a chuva (Luck & Ben Othman, 2002; O'Driscoll *et al.*, 2005; Takeda *et al.*, 2000). No trabalho de Huddart *et al.* (1999) há menção a um coletor automático de precipitação, que através de um sensor, quando a chuva se inicia a tampa de um container é aberta e quando a chuva cessa, ela fecha automaticamente (AU Precipitation Collector, MIC Company, Ontário).

Na área 1 (USP), a amostragem foi feita na cobertura do Instituto de Geociências da USP. Na área 2 (VE), a coleta foi feita no quintal de um morador, longe de árvores, sobre uma laje, sem a presença de solo.

As amostras pontuais de água de chuva foram coletadas em garrafas (500 ml ou 1000 ml) de polietileno de baixa densidade (PEBD) que estão acopladas a um funil de polietileno (Figura 10), ambos previamente descontaminados, e mantidos protegidos por um filme plástico,

para evitar possíveis contaminações de Pb de outras fontes, que só é retirado no início da chuva, de acordo com o procedimento estabelecido por Aily (2001). No fim de cada chuva, fecha-se a garrafa de teflon e leva-se para laboratório, para que a amostra seja analisada.

Foram coletadas, de Janeiro de 2004 até Abril de 2005, 36 amostras de chuva (22 da USP e 14 da Vila Eutália), conforme descrito na Tabela 6, para as análises pontuais. O número de campo das amostras, a partir de Agosto de 2004, é dado da seguinte forma: CV, para as amostras da Vila Eutália, CH, para as amostras da USP, acrescidas do número do mês correspondente (p.ex. Setembro = 09) e se há mais de uma coleta no mês são colocadas letras para diferenciar as amostras (p.ex. a, b...).

As amostras mensais de água de chuva para análises de isótopos estáveis foram coletadas em galões (previamente lavados com água destilada e secos) de 5 ou 10 litros, de acordo com a época de menor ou maior chuva, acoplados a um funil de plástico vedado com silicone e embrulhados em papel alumínio. O funil possui um tubo que o liga ao fundo do galão, para impedir o contato da água amostrada (dentro do galão) com a atmosfera. A única água em contato com a atmosfera é a que está na superfície dentro do tubo. Esse sistema é colocado em uma caixa de isolamento para manter a temperatura o mais constante possível (figura 11). Também é feito um respiro com uma mangueira de silicone de 10mm de diâmetro e aproximadamente 6 metros de comprimento, que irá equilibrar a pressão e impedir troca com o ar atmosférico. Todas as conexões são vedadas com silicone. Esse sistema segue o indicado pelo GNIP (*Global Network of Isotopes in Precipitation*), no qual a evaporação, e conseqüente perda de isótopos leves, são desprezíveis (IAEA/WMO, 2004).

Figura 10 – Coletor de amostras pontuais de água de chuva, para análises isotópicas de Sr e Pb.

Figura 11 – Coletor de amostras mensais de água de chuva, para análises isotópicas de (O e H)

Tabela 5 – Análises das águas dos Poços

Local	Poço	no campo	fev/04 m=00						mar/04 m=01						abr/04 m=02						mai/04 m=03						jun/04 m=04						jul/04 m=05						ago/04 m=06					
			T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P
IGc-USP	P1G(200m)	m-P1G	1						2						2						0						0						2						0					
IGc-USP	P2G(50m)	m-P2G	1						2						4						0						0						2						0					
Raia	P1R(4,5m)	m-P1Ra	1						2						2						2						2						1						2					
Raia	P1R(7,5m)	m-P1Rb	0						0						2						2						2						1						2					
Raia	P1R(13,5m)	m-P1Rc	0						0						2						2						2						1						2					
Raia	P2R(4,5m)	m-P2Ra	0						0						2						2						2						1						2					
Raia	P3R(4,5m)	m-P3Ra	1						2						2						2						2						1						2					
Raia	P3R(7,5m)	m-P3Rb	0						0						2						2						2						1						2					
Raia	P3R(13,5m)	m-P3Rc	0						0						2						2						2						1						2					
CRUSP	P1C(4,5m)	m-P1Ca	1						2						2						2						2						1						2					
CRUSP	P1C(7,5m)	m-P1Cb	0						0						2						2						2						1						2					
CRUSP	P1C(13,5m)	m-P1Cc	0						0						0						2						2						0						2					
CRUSP	P2C(4,5m)	m-P2Ca	1						2						1						2						2						1						2					
CRUSP	P2C(7,5m)	m-P2Cb	0						0						2						2						2						1						2					
CRUSP	P2C(13,5m)	m-P2Cc	1						2						1						2						2						1						2					
Vila Eut.	P1V(3,0m)	m-P1Va	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P1V(9,0m)	m-P1Vb	0						0						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P1V(13,5m)	m-P1Vc	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P2V(3,0m)	m-P2Va	0						0						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P2V(7,5m)	m-P2Vb	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P2V(12,0m)	m-P2Vc	0						0						0						1						2						2						2					
Vila Eut.	P3V(6,0m)	m-P3Va	0						0						0						0						0						1						0					
Vila Eut.	P3V(15,0m)	m-P3Vb	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P4V(7,5m)	m-P4Va	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P4V(15,0m)	m-P4Vb	0						0						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P5V(8,7m)	m-P5Vb	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P6V(4,0m)	m-P6Va	0						0						0						1						1						0						0					
Vila Eut.	P6V(18,0m)	m-P6Vb	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P7V(6,0m)	m-P7Va	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P7V(15,0m)	m-P7Vb	0						0						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P8V(7,5m)	m-P8Va	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P8V(12,0m)	m-P8Vb	0						0						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P8V(15,0m)	m-P8Vc	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P9V(4,5m)	m-P9Va	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P9V(9,0m)	m-P9Vb	0						0						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P10V(7,5m)	m-P10Va	1						2						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	P10V(15,0m)	m-P10Vb	0						0						2						1						2						2						2					
Vila Eut.	SABESP-VE	m-SBVE	0						2						0						0						2						2						2					
USP	SABESP-USP	m-SBUSP	0						0						0						0						0						0						0					
Total de amostras			19						40						66						47						67						60						68					
procedimento pós coleta*			**						F/NF						F/ NF						F/NF						F/NF						F/NF						F/NF					
data			11-2						9,10, 23,24						19-26						17-26						16-25						26-2						23-30					

m= número da etapa de coleta, T=garrafas coletadas, C = cátions, A=ânions, E = estáveis (O e H), S= estrôncio, P= chumbo

*= F é filtrada e NF é não filtrada. Quando só foi possível coletar uma amostra, esta foi filtrada, no caso de 2 amostras, uma foi filtrada e outra não.

** = Nesse mês só foram filtradas as amostras com material sólido visível.

■ analisadas

cont. (tabela 5)

set/04 m=07						out/04 m=08						nov/04 m=09						dez/04 m=10						jan/05 m=11						fev/05 m=12						mar/05 m=13						abr/05 m=14						no campo
T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P	T	C	A	E	S	P							
2						0						1						0						1						0						1							m-P1G					
2						0						1						0						1						0						1							m-P2G					
2						1						1						1						1						1						1							m-P1Ra					
2						1						1						1						1						1						1							m-P1Rb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P1Rc					
2						1						1						1						1						1						1							m-P2Ra					
2						1						1						1						1						1						1							m-P3Ra					
2						1						1						1						1						1						1							m-P3Rb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P3Rc					
2						1						1						1						1						1						1							m-P1Ca					
2						1						1						1						1						1						1							m-P1Cb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P1Cc					
1						1						1						1						1						1						1							m-P2Ca					
2						1						1						1						1						1						1							m-P2Cb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P2Cc					
2						1						1						1						1						1						1							m-P1Va					
2						1						1						1						1						1						1							m-P1Vb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P1Vc					
2						1						1						1						1						1						1							m-P2Va					
2						1						1						1						1						1						1							m-P2Vb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P2Vc					
2						1						1						1						1						1						1							m-P3Va					
2						1						1						1						1						1						1							m-P3Vb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P4Va					
2						1						1						1						1						1						1							m-P4Vb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P5Vb					
0						1						1						1						1						1						1							m-P6Va					
2						1						1						1						1						1						1							m-P6Vb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P7Va					
2						1						1						1						1						1						1							m-P7Vb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P8Va					
2						1						1						1						1						1						1							m-P8Vb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P8Vc					
2						1						1						1						1						1						1							m-P9Va					
2						1						1						1						1						1						1							m-P9Vb					
2						1						1						1						1						1						1							m-P10Va					
2						1						1						1						1						1						1							m-P10Vb					
2						1						1						0						1						0					1								m-SBVE					
0						0						1						0						1						0					1								m-SBUSP					
73						36						39						35						39						35						39						39						702
F/NF						F						F						F						F						F						F						F						
27-4						20-27						22-26						13-17						18-21						21-25						21-23						25-27						

Tabela 6– Amostras de Chuva Coletadas pontualmente

Data	Local	Número Campo	novo nº	Total Coletado	Tempo de Exposição	Análises isotópicas
26/1/04	IGc-USP	7a	CH-01a	~250 ml	03:00	
27/1/04	IGc-USP	28/jan	CH-01b	<250 ml	03:30	
29/1/04	Aricanduva	29/jan	CV-01a	~250 ml	12:00	
5/3/04	IGc-USP	CHUVA 05/03/04	CH-03	~450 ml		
1/4/04	Aricanduva	CHUVA Aricand. 01/04	CV-04a	~250 ml		Sr e Pb
1/4/04	IGc-USP	CHUVA 01/04	CH-04a	~450 ml		Sr e Pb
2/4/04	IGc-USP	CHUVA 02/04	CH-04b	~500 ml		
21/4/04	IGc-USP	CHUVA 21/04/04	CH-04c	~200 ml		
25/4/04	Aricanduva	CHUVA/ARIC. 25/4	CV-04b	~100 ml		
31/5/04	IGc-USP	CHUVA-USP (31.05.04)	CH-05	~450 ml	03:30	
10/6/04	IGc-USP	CHUVA-USP (10.07.04)	CH-06	~350 ml		Sr e Pb
28/8/04	IGc-USP	CH-08		~100 ml		Pb
18/9/04	IGc-USP	CH-09		~200 ml		Sr e Pb
19/9/04	Aricanduva	CV-09		1000 ml	04:00	Sr e Pb
29/9/04	IGc-USP	CH-09a		~200 ml	à noite	
3/10/04	Aricanduva	CV-10a		~350 ml	à noite	Sr e Pb
13/10/04	Aricanduva	CV 10b		~400 ml		Sr e Pb
13/10/04	IGc-USP	CH 10a		~400 ml		Sr e Pb
04/11/04	Aricanduva	CV-11		500 ml		
11/11/04	IGc-USP	CH-11		500 ml		
03/12/04	IGc-USP	CH-12a		~450 ml		
05/12/04	Aricanduva	CV-12a		500 ml		
10/01/05	IGc-USP	CH-13a		~300 ml		Pb
17/01/05	IGc-USP	CH-13b		~300 ml		
04/01/05	Aricanduva	CV-13		~400 ml		Sr e Pb
24/2/05	IGc-USP	CH-14		~300 ml	~03:00	Sr e Pb
25/2/05	Aricanduva	CV-14		500 ml		Sr e Pb
15/03/05	IGc-USP	CH-15		500 ml	11:30	Sr e Pb
15/03/05	Aricanduva	CV-15		500 ml	à noite	Sr e Pb
17/03/05	IGc-USP	CH-15a		~200 ml	~10:00	
18/03/05	IGc-USP	CH-15b		500 ml	05:00	
20/03/05	Aricanduva	CV-15a		500ml	03:00	
04/04/05	Aricanduva	CV-16		~50 ml	Madrugada	
04/04/05	IGc-USP	CH-16		~450 ml	Período da tarde	
08/04/05	IGc-USP	CH-16b		500 ml	Período da tarde	
23/04/05	Aricanduva	CV-16b		~100 ml	02:00	

obs: o número de campo atualmente segue: CV= Chuva Vila Eutália, CH = chuva USP mais o número correspondente ao mês da coleta.

2.2.1.3. Procedimentos pós-amostragem

Após a coleta, as amostras foram levadas para a USP, onde as medidas de alcalinidade e amônio foram feitas, bem como a filtragem e acidificação das amostras de acordo com a análise que seria feita. No caso dos isótopos radiogênicos todo o procedimento foi executado em laboratório limpo. As medidas de Eh foram corrigidas pelo potencial do eletrodo usado

(prata/cloreto de prata), somando-se 200mV aos valores obtidos em campo, de acordo com a tabela impressa no manual do usuário e as temperaturas da água amostrada.

A alcalinidade refere-se à quantidade de OH^- existente nas águas e pode ser determinada por titulação com ácido (Hypolito, 2006). A determinação da alcalinidade foi realizada titulando-se H_2SO_4 0,01N em 100 ou 50 mL de amostra não filtrada (volume deve ser conhecido), com o auxílio de um indicador misto (verde de bromo cresol + vermelho de metila), que proporcionará a viragem em pH 5,1, mudando a solução da cor rosa para a verde. Isso ocorrerá quando todo o sal causador da alcalinidade tiver reagido com o ácido. Pelo volume de ácido usado, pode-se chegar à concentração de HCO_3^- e CaCO_3 utilizando as seguintes fórmulas:

$$[\text{HCO}_3^-] (\text{mg} / \text{L}) = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 61,0174 \times 10^3}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{e} \quad [\text{CaCO}_3] (\text{ppm}) = [\text{HCO}_3^-] * 0,8202$$

Para as análises de Amônio (e algumas de Nitrato), foi utilizado o equipamento *RQFlex, da Merck*. Uma tira, específica para cada analito (amônio/nitrato), é encharcada com a amostra sem tratamento (não filtrada e não acidificada) por um tempo determinado (1 minuto para nitrato e 8 minutos para amônio) e colocada no aparelho. Reagentes são adicionados à fita para promover reações químicas e formar compostos com características físicas relacionadas à quantidade de substância a ser analisada. A diferença de intensidade da luz refletida ou emitida pela fita é relacionada à uma quantidade da substância analisada, de acordo com a calibração do equipamento. A quantidade do analito investigada é dada em mg/L.

Tanto as amostras coletadas para análises de cátions e ânions, quanto as para isótopos radiogênicos foram filtradas com filtro de acetato de celulose com porosidade de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro, instalados numa unidade filtrante de PSF (acrílico) da marca Nalgene® e com auxílio de uma bomba de vácuo elétrica (amostras para análises de cátions e ânions) ou trompas hidráulicas de vácuo (isótopos radiogênicos). A cada filtragem o filtro é trocado e a unidade filtrante é lavada duas vezes com água purificada (MILLI-Q). O frasco de coleta também é lavado com água purificada (MILLI-Q), para remover as partículas finas, e enxaguado uma vez com a amostra filtrada, antes de se retornar toda amostra ao frasco. Após este procedimento, todas as amostras, com exceção das que foram analisadas para ânions, são acidificadas, com ácido nítrico 50% (destilado no caso dos radiogênicos), para rebaixar o pH para aproximadamente dois. As amostras para análises de isótopos radiogênicos devem ser acidificadas até pH 1-3 (Luck & Ben Othman, 2002; Petelet *et al.*, 1998; Takeda *et al.*, 2000; Viers *et al.*, 2000), para evitar a precipitação do Pb e do Sr. As amostras, então, são armazenadas na geladeira a 4°C, para evitar reações químicas, até a sua análise (Luck & Ben Othman, 2003; Petelet *et al.*, 1998).

A filtragem das amostras de água após a amostragem, antes da análise, é necessária para remover qualquer particulado da água, de modo que só a fração dissolvida de um elemento seja analisada (Banks, *et al.*, 2005). Alguns utilizam filtros com poros de 0,2 μm (Luck & Ben Othman, 2002; Petelet *et al.*, 1998; Takeda *et al.*, 2000; Viers *et al.*, 2000), enquanto outros usam filtros de 0,45 μm (Aquilina *et al.*, 2005; Barbieri *et al.*, 2005; Frost & Toner, 2004; Hinrichs *et al.*, 2002; Ojiambo *et al.*, 2003; Siegel *et al.*, 2000; Toner *et al.*, 2003). Na figura 12 é possível observar, que ambos os filtros citados, inclusive o utilizado nesse trabalho (0,45 μm), não impede a passagem de sólidos coloidais.

Figura 12– Tamanhos de partículas e a porosidade dos filtros utilizados (extraído de Tchobanoglous & Schroeder, 1987)

Para os isótopos estáveis não é descrita nenhuma preparação da amostra após a coleta, inclusive para a água de chuva. No caso dos isótopos radiogênicos, não há filtragem das amostras de chuva, apenas acidificação (Aily, 2001), que é feita após a retirada de 10-20 mL (depende da quantidade de chuva), para análise de isótopos estáveis.

2.2.2. Coleta do Material Geológico

O material geológico recuperado durante a perfuração dos poços, encontra-se armazenado em tubos amostradores de polietileno. A transparência dos tubos permitiu a descrição dos testemunhos e a amostragem dos sedimentos/solos de características diferentes. Durante a seleção das amostras para análises isotópicas de Pb e Sr, foi dada preferência às amostras das pontas dos tubos, mas quando não era possível, uma serra de metal foi usada. Nesse caso, a parte da amostra que teve contato com a serra foi desprezada. Para separar o material, foi usada uma espátula de polietileno, lavada com água destilada a cada amostragem. O material então foi colocado em frasco de plástico e etiquetado. Os tubos recuperaram até a profundidade de 9 metros no máximo, quando a constituição da rocha

permitia. A preservação das amostras mais profundas, em sacos plásticos foi possível apenas em alguns locais.

No laboratório de separação de amostras do CPGeo (Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP), algumas amostras foram secas sob lâmpadas de 200 watts e outras em estufa a 60°C. Posteriormente as amostras foram desagregadas em almofariz de ágata e peneiradas ($\# < 9 \text{ mesh}$, ou 2 mm). As análises de difração de raios-X e fluorescência de raios-X demandaram a pulverização das amostras (originalmente peneiradas em grade de 80 mesh) em frações menores que 200 mesh, sendo que para a fluorescência uma parte foi micronizada, misturada à parafina (cerca de 20% em relação ao peso da amostra) e prensada (para a confecção das pastilhas) e outra parte da mesma amostra foi misturada a um fundente (metaborato e tetraborato de lítio) e submetidas à fusão, em forno de 1000 °C, para elaboração de pastilhas fundidas. No caso das análises isotópicas de Sr e Pb, foram utilizadas amostras em fração abaixo de 2mm, para os testes com lixiviados (item 2.4.2.2) e amostras em fração abaixo de 80 mesh pulverizadas, para o ataque total das amostras.

As amostras de material geológico foram nomeadas de acordo com o número da sondagem, que corresponde ao número do poço. Dessa forma as amostras de solo/sedimento do poço P1V se chamam S1V (S = sondagem).

As amostras analisadas química e isotopicamente estão apontadas nos perfis de sondagens dos poços, inseridos nos perfis geológicos do Anexo 1 (estão distribuídos de acordo com a altitude topográfica de cada boca dos poços) e listadas na Tabela 7.

2.3. ANÁLISES QUÍMICAS

As análises de ânions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) nas águas foram feitas no laboratório de Hidroquímica do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS), do Instituto de Geociências da USP. O método utilizado para a análise é o de cromatografia iônica, no aparelho 2010i da DIONEX. Os limites de detecção (mg/L) do equipamento são: 0,016 para F^- , 0,07 para Cl^- , 0,005 para Br^- , 0,011 para NO_3^- e 0,011 para SO_4^{2-} . Os valores obtidos com os padrões de cada ânion, no período das análises deste projeto, estão dentro dos limites esperados, com desvios menores de 5%.

As análises dos cátions (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr e Zn) nas águas foram realizadas no Laboratório de Química e ICP-AES do Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências da USP. O equipamento utilizado é o ICP-AES, um nebulizador ultrassônico acoplado ao espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido, e possui os seguintes limites de detecção (3σ , unidade em ppm): 0,01 para o Al, 0,006 para o Ba, 0,1 para o Ca, 0,002 para o Cr (total), 0,001 para o Cu, 0,002 para o Fe (total), 0,5 para o K, 0,1 para o Mg, 0,01 para o Mn, 0,1 para o Na, 0,001 para o Ni, 0,2 para o PO_4^{3-} , 0,006 para o Sr e 0,01 para o Zn. As análises dos padrões internos do laboratório realizadas em conjunto

com as amostras deste projeto forneceram valores dentro da faixa esperada, o que descarta possíveis contaminações e problemas nas análises.

As análises de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{T})}$, MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O e P_2O_5) e elementos traços (Ba, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, F, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn, e Zr), para as amostras de solo, foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios-X (F-RX) do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências USP, com o equipamento instrumental automático da marca Philips, modelo PW2400. As pastilhas prensadas fornecem os dados dos elementos traços, enquanto a concentração dos maiores é dada pela amostra das pastilhas fundidas. O procedimento é analisar essas pastilhas, através da fluorescência de Raios-X (F-RX), cujo espectro faz a excitação das amostras, que fornecerão uma resposta de acordo com sua composição. Os limites de detecção (3σ , unidade em porcentagem) para os óxidos são: 0.01 para SiO_2 ; 0.002 para Al_2O_3 ; 0.01 para MnO ; 0,01 para MgO ; 0,01 para CaO ; 0,02 para Na_2O ; 0,01 para K_2O ; 0,007 para TiO_2 ; 0,003 para P_2O_5 ; 0,01 para $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{T})}$. Já para os elementos traços, os limites de detecção (3σ , unidade em ppm) são: 37 para Ba; 35 para Ce; 50 para Cl; 6 para Co; 13 para Cr; 5 para Cu; 550 para F; 9 para Ga; 28 para La; 3 para Nb; 14 para Nd; 5 para Ni; 4 para Pb; 3 para Rb; 300 para S; 14 para Sc; 2 para Sr; 7 para Th; 3 para U; 9 para V; 2 para Y; 2 para Zn; 2 para Zr.

A cada oito análises de F-RX, se faz uma duplicata, que forneceram diferenças menores que 1%, para os elementos maiores, e menores que o limite de detecção para os traços, nas amostras analisadas. As análises dos padrões JB-1A e JG-1A (padrões internacionais do Serviço Geológico do Japão) forneceram valores dentro do esperado, indicando boa reprodutibilidade das análises.

Algumas amostras de solo não eram suficientes para a preparação de pastilha prensada e fundida (ca. 16 g de amostra), e foram analisadas pelo método de ICP-MS. Nesse caso, as amostras são transformadas em solução aquosa, através do ataque químico por ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico e depois aspiradas para dentro do equipamento, onde ocorre a ionização da amostra, por um plasma induzido de argônio.

As análises de Difração de Raios-X (DFRX) foram feitas no laboratório de Difração de Raios-X do IGc-USP. Uma lâmina contendo a amostra é colocada no difratômetro (Siemens-Bruker, modelo D5000) e recebe um feixe de raios-X, que será difratado diferentemente em função dos minerais presentes nas amostras. Após a geração dos difratogramas, a identificação dos minerais é feita através do programa DIFFRAC-plus e por comparação com o banco de dados *Powder Diffraction File* versão 2001. As amostras também foram examinadas em detalhe com auxílio de uma lupa binocular *Leica Microsystems* (aumento de até 64x), para identificação de minerais a olho e confirmação das análises de DFRX.

Os dados químicos das amostras de água foram tratados no programa Aquachem 3.7, desenvolvido pela Waterloo Hydrogeologic Inc. (1997), para se obter o balanço iônico, os diagramas de *piper* e outros que permitissem a diferenciação das fontes. O Programa Phreeqc Interactive 2.12.5 (Parkhurst & Appelo, 2005), foi utilizado para cálculo do índice de saturação.

Tabela 7 – Amostras de rocha/solo dos furos de sondagem

amostras	prof. (m)	descrição	S	I	F	L	E	A	P	M
S1R-A	1.20	solo argiloso siltoso rosado	X	X	X	X				X
S1R-B	2.40	argila cinza escura	X	X	X	X				X
S1R-C	3.60	argila orgânica preta	X	X	X	X				X
S1R-D	4.80	areia fina a grossa com argila cinza escura	X	X	X	X				X
S1R(6,0)	6.00	areia grossa com seixos de quartzo								
S1R(7,0)	7.00	arenito médio a grosso cinza esbranquiçado	X			X				
S2R(1,2)	1.20	solo argiloso rosa com porções arenosas	X			X				
S2R(2,4)	2.40	argila cinza por vezes ocre								
S2R(3,6)	3.60	argila cinza com areia fina								
S2R(4,5)	4.50	argila cinza com areia fina	X			X				
S2R(4,8)	4.80	areia média a grossa com seixos cm de qzo								
S2R(5,8)	5.80	arenito médio a grosso cinza esbranquiçado								
S3R(1,2)	1.20	solo argiloso bege a rosa	X			X				
S3R(2,4)	2.40	argila cinza com porções pretas								
S3R(3,6)	3.60	argila cinza com areia fina								
S3R(3,8)	3.80	argila cinza com areia fina	X			X				
S3R(6,0)	6.00	arenito fino a médio com seixos (cm)	X			X				
S1C-Ab	0.065	solo argiloso rosa-roxo com feldspatos alterados	X	X	X	X				X
S1C-Ac	1.20	areia fina bege								
S1C-Ba	1.58	argila cinza								
S1C-Bb	1.90	argila cinza avermelhada/bege								
S1C-Ca	2.40	argila	X	X	X	X				X
S1C-Cb	3.20	argila escura								
S1C-Cc	3.60	argila escura								
S1C-Da	4.20	argila escura	X	X	X	X				X
S1C-Db	4.80	areia + argila escura								
S1C-Ea	6.00	areia avermelhada/cinza mais grosseiro	X	X	X	X				X
S1C-Fa	6.55	argila bege + areia grossa								
S1C-Fb	7.20	areia cinza escura	X	X	X	X				X
S1C(8,4)	8.40	areia	X			X				
S2Ca	1.05	solo rosa	X			X				
S2Cb	1.20	argila cinza								
S2Cc	2.40	areia fina								
S2Cd	3.60	argila cinza + areia								
S2Ce	4.80	argila cinza + areia	X	X	X	X				X
S2Cf	6.00	areia mais grossa								
S2Cg	7.20	areia fina	X	X	X	X				X
S2Ch	7.80	areia mais grossa	X	X	X	X				X
S2Ci	9.00	areia	X			X				
S1V-Aa	1.2	areia bege/cinza com pouca argila	X			X				
S1V-Ba	2.4	argila cinza/bege com pouca areia								
S1V-Ca	2.9	argila cinza/bege com pouca areia	X	X	X	X				X
S1V-Cb	3.6	argila cinza/bege com pouca areia								
S1V-Da	4.15	argila cinza/bege com pouca areia	X	X	X	X				X

amostras	prof. (m)	Descrição	S	I	F	L	E	A	P	M
S1V-Db	4.5	areia fina cinza/bege								
S1V-Dc	4.8	areia fina cinza/bege								
S1V-Ea	5.35	areia fina cinza/bege								
S1V-Eb	5.6	argila bege com pouca areia	X	X	X	X				X
S1V(13,5)	13.50	siltito branco	X			X	X			
S2V(1,2)	1.20	argila rosa/roxa	X			X		X	X	
S2V(2,4)	2.40	areia fina a média bege alaranjada								
S2V(3,0)	3.00	areia fina a média bege alaranjada	X			X				
S2V(3,6)	3.60	areia fina a média bege alaranjada								
S2V(4,8)	4.80	argila bege								
S2V(5,4)	5.40	argila bege a cinza	X			X		X	X	
S3V(1,2)	1.20	solo arenoso marrom								
S3V(2,4)	2.4	argila ocre + pouca areia fina	X			X		X	X	
S3V(3,6)	3.60	areia fina bege								
S3V(4,8)	4.80	areia fina bege	X			X		X	X	
S3V(6,0)	6.00	argila rosa	X			X		X	X	
S3V(6,6)	6.60	argila rosa								
S4V(1,2)	1.20	solo arenoso marrom								
S4V(2,4)	2.40	argila ocre + pouca areia fina	X			X		X	X	
S4V(3,6)	3.60	argila ocre a rosa + pouca areia fina								
S4V(4,8)	4.80	argila ocre a rosa + pouca areia fina								
S4V(6,0)	6.00	argila ocre a rosa + pouca areia fina								
S4V(7,2)	7.20	argila ocre a rosa + pouca areia fina	X			X		X	X	
S4V(8,4)	8.40	argila ocre a rosa + pouca areia fina								
S4V(9,4)	9.40	arenito fino a médio bege								
S4V(15)	15.00	argila bege	X			X	X			
S5V(1,2)	1.20	argila ocre + pouca areia fina	X			X		X	X	
S5V(2,4)	2.40	argila ocre a rosa + pouca areia fina								
S5V(3,6)	3.60	areia fina a média bege								
S5V(4,8)	4.80	argila rosa								
S5V(5,4)	5.40	argila rosa	X			X		X	X	
S6V(1,2)	1.20	argila ocre + pouca areia fina	X			X		X	X	
S6V(2,4)	2.40	argila rosa								
S6V(3,6)	3.60	argila rosa	X			X		X	X	
S6V(4,2)	4.20	areia fina rosa	X			X		X	X	
S6V(18)	18.00	argilito/siltito rosa	X			X	X			
S7V-Aa	1.20	areia + solo vermelho	X	X	X	X				X
S7V-Ba	2.40	argila lilás/rosa	X	X	X	X				X
S7V-Ca	3.60	argila rosa/lilás (mais dura)	X	X	X	X				X
S8V(1,2)	1.20	argila rosa	X			X		X	X	
S8V(2,4)	2.40	areia fina bege a cinza								
S8V(3,6)	3.60	solo argiloso bege a marrom	X			X		X	X	
S8V(4,8)	4.80	areia fina rosa/lilás com argila								
S8V(6,0)	6.00	areia fina rosa/lilás com argila								
S8V(7,2)	7.20	areia fina com pouca argila alaranjada/rosa								
S8V(7,5)	7.50	arenito médio rosa	X			X		X	X	
S8V(8,4)	8.40	arenito médio rosa								
S8V(15)	15.00	argila rosa/bege ± arenosa	X			X	X			
S9V(1,2)	1.20	solo argiloso marrom								
S9V(1,5)	1.50	argila rosa								
S9V(2,4)	2.40	solo arenoso com argila bege/marrom	X			X		X	X	
S9V(3,6)	3.60	areia fina bege/marrom ± arenosa								
S9V(6,0)	6.00	argila cinza/marrom/preta								

amostras	prof. (m)	descrição	S	I	F	L	E	A	P	M
S9V(4,8)	4.80	areia fina bege/marrom ±arenosa	X			X		X	X	
S9V(7,2)	7.20	areia fina cinza								
S9V(8,0)	8.00	areia fina cinza/bege								
S9V(8,5)	8.50	arenito fino a siltito (bege)	X			X	X			
S10V(1,2)	1.20	argila bege c/ intercalações de areia	X			X		X	X	
S10V(2,4)	2.40	areia fina bege a laranja								
S10V(3,6)	3.60	areia fina bege a laranja	X			X	X			
S10V(4,8)	4.80	areia fina bege a laranja								
S10V(6,0)	6.00	arenito fino a médio bege alaranjado								
S10V(7,2)	7.20	arenito fino a médio bege alaranjado	X			X		X	X	
S10V(7,8)	7.80	argila cinza a verde	X			X		X	X	

S=selecionada para análise; I= resultados de isótopos; F= resultados de FRX; L=secagem em lâmpada; E=secagem em estufa; A=pulverizada em almofariz de ágata; P=peneirada; M=pulverizada em moinho de bolas de tungstênio.

2.4. ANÁLISES ISOTÓPICAS

2.4.1. Isótopos Estáveis

As análises isotópicas de hidrogênio foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, enquanto as de oxigênio foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP.

A análise de $\delta^{18}\text{O}$ em amostras de água baseia-se na troca isotópica que ocorre entre a água e gás CO_2 de composição isotópica conhecida (Barbieri *et al.*, 2005; Abbott *et al.*, 2000; Andreo *et al.*, 2004; Huddart *et al.*, 1999; Farah *et al.*, 2000; Williams, 1997; Darling & Bath, 1988). Para isto, coleta-se uma alíquota de 3 ml com uma seringa que já contenha algumas gotas de ácido sulfúrico. Em seguida, completa-se a seringa (10 cc) com gás CO_2 superseco e tampa-se a ponta da agulha com uma rolha de borracha. O uso do ácido sulfúrico facilita a troca isotópica entre a água e o CO_2 . As amostras então são colocadas em um banho-maria a 25 °C, onde permanecem por 24 horas. No dia seguinte, as amostras são submetidas à extração e purificação de CO_2 . O gás recolhido é analisado no espectrômetro de massa Geo 20-20 da Europa, para a determinação das razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, frente a padrões internacionais e internos. Os resultados ($\delta^{18}\text{O}$) são reportados em relação ao padrão internacional, o *Viena Standard Mean Ocean Water* (VSMOW). O erro analítico é de $\pm 0,2\%$.

O método de análise de deutério em amostras de água baseia-se na reação da água com zinco metálico, gerando gás H_2 , que é usado para a análise (Barbieri *et al.*, 2005; Andreo *et al.*, 2004; Huddart *et al.*, 1999; Farah *et al.*, 2000; Williams, 1997; Darling & Bath, 1988). Segundo Hoefs (1997), o hidrogênio geralmente é extraído com a conversão de água em hidrogênio, quando a mesma é passada por Zn ou U aquecidos (450°C e 750°C, respectivamente). Alíquotas das amostras de água são colocadas em contato com o zinco

metálico em um tubo. A reação é feita em vácuo, para evitar a interferência do vapor d'água atmosférico. O tubo contendo zinco e a amostra de água é congelada em uma armadilha de nitrogênio líquido, a fim de que a água não vaporize. Depois de atingido o vácuo necessário, o tubo é fechado com o auxílio de maçarico e levado a um forno, para que a reação entre água e zinco se processe. As amostras são então analisadas em um espectrômetro de massa Finnigan Delta E, com adaptador para análises de H/D, onde os tubos são quebrados, liberando H₂ que é usado na determinação da composição isotópica. As razões isotópicas de hidrogênio são usualmente reportadas em relação à do VSMOW, assim como nesse relatório. O erro analítico é de ± 1 ‰.

2.4.2. Isótopos Radiogênicos

2.4.2.1. Amostras de água

O procedimento para análise de isótopos radiogênicos de Pb e Sr nas águas foi escolhido com base em testes que abrangeram 30 análises de isótopos de Pb e 14 de Sr (Martins *et al.*, 2008). Além de definir um procedimento, os testes também foram feitos com o intuito de reduzir o tempo gasto na análise. Os resultados com melhor reprodutibilidade definiram que as amostras, depois de filtradas e acidificadas, deveriam ser evaporadas e o resíduo sofrer ataque total. O Pb é purificado em coluna Biorad, enquanto o Sr em coluna de teflon retrátil feita à mão, conforme o descrito adiante.

As preparações das amostras para as análises isotópicas de Pb e Sr são feitas separadamente, mas as etapas são praticamente as mesmas. Aproximadamente 80 mL de amostra em béquer de teflon Savillex[®] (90 mL) são evaporadas em uma chapa elétrica regulada à baixa temperatura (ca. 80 °C). No caso do Sr, algumas amostras foram evaporadas em duas etapas, totalizando cerca de 150 mL. O resíduo é dissolvido com 3 mL de HF e 1 mL HNO₃, ambos concentrados, e deixado em aquecimento a 100°C por 48 horas. A solução é então evaporada, o resíduo é dissolvido com 5 mL de HCl 6N e deixado em aquecimento por 24 horas. Depois se transfere a solução para um Savillex[®] de 7 mL, previamente descontaminado e pesado, e a alíquota para diluição isotópica (DI) é separada. Os respectivos traçadores de Pb (²⁰⁸Pb) e Sr (⁸⁴Sr) são adicionados a solução DI (10 µL e 20 µL, respectivamente) e todas as soluções (DI e natural) são evaporadas.

Para as análises de Pb, a amostra é condicionada em aproximadamente 1 mL de HBr 0.7N, e depois purificada em ca. 35 µL de resina de troca iônica Biorad[®] AG1-X8 (200-400 mesh), através de uma coluna Biorad de polietileno (Babinski *et al.*, 1999), por duas vezes. O Pb é coletado com 1 mL de HCl 6N e depois 1 µL de H₃PO₄ (0,25 M) é adicionado e a amostra é evaporada. A deposição é feita em filamento simples de rênio degaseificado, com sílica-gel, através de corrente elétrica.

No caso das análises de Sr a amostra é condicionada em HNO_3 2M e purificada em coluna de teflon retrátil (feita à mão), com 80 mg de resina Sr spec (Eichrom® resina não iônica de éster-polímero, 100-150 mesh) (Deniel & Pin, 2001). Esse procedimento também foi usado por: Frost *et al.*, 2002; Frost & Toner, 2004; Johnson *et al.*, 2000; Gosselin *et al.*, 2004. A coleta de Sr é feita com 3 mL de HNO_3 0,05M e 5µL H_3PO_4 são adicionados à solução antes da evaporação da amostra. A deposição é feita em filamento de tântalo. Para cada sequência de amostra atacada, preparou-se também um brancoanalítico.

No espectrômetro de massa por termo-ionização, ocorre o aquecimento do filamento com a amostra e ionização do elemento. Os íons são acelerados, por um campo magnético, que separa os íons de diferentes massas, sendo os mais leves, mais desviados (Banner, 2004). As razões isotópicas de Pb foram medidas em um espectrômetro de massa VG354 com multi-coletor tipo Faraday no modo estático. Foi necessário trabalhar com quantidades de amostra superior a 50 mL, para se obter precisão analítica, já que as concentrações se encontravam entre 0,08 e 1.3 ppb. Foram feitas correções de fracionamento de massa através de medidas do padrão internacional NBS 981, que forneceram uma média anual (30 determinações no ano), com erros de 1 sigma, de: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,91464 \pm 0,00010$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,1680 \pm 0,0010$. A média das concentrações de Pb nos brancos foi menor do que 40 pg, que representa menos que 0,5% do total de Pb presente nas amostras de água.

As razões isotópicas de Sr também foram medidas no espectrômetro de massa VG354, mas em modo mono-coletor. Para compensar sua baixa precisão foram feitas 100 medidas para cada amostra. As correções de fracionamento foram feitas para $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. O valor médio anual para o padrão NBS 987 (10 determinações no ano), com erro 2 sigma, foi: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71024 \pm 0,00007$. A média das concentrações dos brancos foi 2,4 ng. Foram calculados valores de desvio (delta) das razões isotópicas de Sr das amostras em relação à água do mar; para isso a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar usada foi de $0,70918 \pm 0,00001$ (2σ), de acordo com o apresentado por Faure & Mensing (2005).

2.4.2.2. Amostras de solo

Um procedimento bastante usado para se estudar a fração lábil (móvel) do solo é a extração seqüencial, que utiliza diferentes reagentes para mobilizar metais associados a diferentes frações do solo. O problema é que há vários esquemas de extração e muitas críticas são feitas: há falta de uniformidade nos procedimentos, falta de seletividade dos reagentes usados, falta de controle de qualidade e os resultados são altamente dependentes dos procedimentos escolhidos (Gleyzes *et al.*, 2002). Segundo Lã *et al.* (2003), os reagentes indicados em cada método não são eficientes, uma vez que não dissolvem todo o metal associado a cada fase, além de dissolverem outros componentes do solo. Os mesmos autores

(Lã *et al.*, 2003) afirmam que os metais extraídos por um determinado reagente podem ser adsorvidos em outras fases, ou por sítios já existentes, ou recém criados pela ação dos reagentes.

O intuito das análises isotópicas dos solos neste trabalho é avaliar quanto da razão isotópica de Sr e Pb da água subterrânea é proveniente do solo, através da interação rocha/água, sem a pretensão de identificar de qual fração do solo está sendo liberado o Pb e o Sr. Dessa maneira optou-se por realizar testes com uma amostra, lixiviando-a com água MilliQ, ácido acético 1M e uma solução de HNO₃ 1M e HCl 1M. Outros trabalhos que apresentaram abordagem semelhante foram: Gosselin *et al.*, 2004; Hinrichs *et al.*, 2002; Luck e Ben Othman, 2002,.

Os testes foram realizados na amostra S4V(15)E, que corresponde ao ponto de amostragem de água subterrânea com menor contaminação da área 2 (ver item 4.1.2). A amostra foi submetida a dois procedimentos diferentes (agitação manual e em ultrassom) e as análises foram feitas em duplicata. Primeiramente foi pesado 0,5 g da amostra em cada béquer Savillex® e depois foram adicionados 5 mL de água MilliQ. Desses 4, 2 foram agitados manualmente a cada 5 minutos num total de 45 minutos e 2 foram agitados por 12 minutos no ultrassom. Após essa etapa, as soluções foram transferidas para tubos de ensaio e centrifugadas por 15 minutos. Então, com uma pipeta de 1 mL o líquido foi retirado e transferido para um outro béquer savillex®. O resíduo foi devolvido ao béquer savillex® inicial, colocado para secar e pesado. No final dessa etapa foi obtido o resíduo 1 das amostras agitadas com a mão (1M-R1) e com o ultrassom (1U-R1), as suas duplicatas (2M-R1 e 2U-R1) e o lixiviado 1 de cada tipo de agitação e suas duplicatas (1M-L1, 1U-L1, 2M-L1 e 2U-L1). Na segunda etapa, todos os resíduos foram lixiviados com ácido acético 1N e agitados do mesmo modo que na etapa 1. Obteve-se então o resíduo 2 e o lixiviado 2 de todas as frações, gerando as seguintes amostras: 1M-L2, 1U-L2, 2M-L2, 2U-L2, 1M-R2, 1U-R2, 2M-R2 e 2U-R2. A terceira e última etapa consistiu em lixiviar o segundo resíduo com uma solução de HCl e HNO₃ 1N, seguindo os mesmos procedimentos das etapas anteriores e gerando as seguintes amostras: 1M-L3, 1U-L3, 2M-L3, 2U-L3, 1M-R3, 1U-R3, 2M-R3 e 2U-R3.

A mesma amostra, também em duplicata, foi submetida à dissolução total que consistiu em: i) pesar 0,1g de amostra no savillex; ii) adicionar 3mL de HF (concentrado) e 2 mL de HNO₃; iii) aquecer em estufa à 100°C, por 3 dias; iv) evaporar a solução na chapa a 100°C; v) adicionar 6 mL de HCl 6N; vi) aquecer em estufa à 100°C, por 24 horas. As amostras dessa etapa foram denominadas RT-1 e RT-2.

Também foram realizados dissolução da rocha total e aquecimento em microondas, com menor quantidade de amostra (0.05-0.06g). A amostra é dissolvida com 4 mL de HF (concentrado) e 0,3 mL de HNO₃ 7N e aquecida por 1 minuto e 30 segundos em potência de 500 W. Espera-se o mesmo tempo para abrir o microondas e depois mais 3 horas para abrir a

cápsula. Então as soluções são evaporadas e a amostra é re-dissolvida com 5 mL de HCl 6N, aquecendo do mesmo modo que para o HF e HNO₃. Esse procedimento pode ser repetido, se ainda houver resíduo sólido junto à solução. Uma vez que as concentrações de Pb e Sr haviam sido obtidas por ICP-MS, só foram medidas as razões isotópicas de Sr e Pb no TIMS e não foi preciso pesar cada etapa de ataque, neste procedimento.

As soluções finais foram evaporadas, os resíduos dissolvidos com HBr 0,7 N e o Pb e Sr foram purificados pela técnica de troca iônica, como descrito previamente, e analisado no espectrômetro de massa.

3. HIDROGEOLOGIA LOCAL

3.1. A BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO TIETÊ

O rio Tietê percorre o Estado de São Paulo de leste a oeste. Nasce em Salesópolis, na Serra do Mar, a 840 metros de altitude e segue para o interior, atravessando a Região Metropolitana de São Paulo e percorrendo 1.100 quilômetros, até o município de Itapura, em sua foz no rio Paraná, na divisa com o Mato Grosso do Sul (Rede das Águas, 2002). Em sua jornada, o rio Tietê banha 62 municípios ribeirinhos.

A Bacia Hidrográfica é o conjunto de terras que um rio e seus afluentes drenam, das nascentes, nos altos topográficos (divisores de águas), às áreas de foz, nos baixos topográficos. A Bacia Hidrográfica do Rio Tietê é uma unidade hidrográfica da Bacia do Rio Paraná e pode ser dividida em seis sub-bacias: Alto Tietê, onde está inserida a Região Metropolitana de São Paulo e as áreas de estudo deste trabalho; Piracicaba; Sorocaba/Médio Tietê; Tietê/Jacaré; Tietê/Batalha e Baixo Tietê (Rede das Águas, 2002).

A Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (BAT) corresponde à área drenada pelo rio Tietê, desde sua nascente, até a Barragem de Rasgão. Com uma área de 5.900 km², tem 37% da sua superfície urbanizada e abrange 35 municípios (Meyer *et al.*, 2004). São 17,5 milhões de habitantes na região metropolitana de São Paulo (RMSP), que vivem na BAT (Hirata & Ferreira, 2001) e seus limites praticamente coincidem com os da RMSP (Figura 13).

As águas subterrâneas representam a parcela do ciclo hidrológico que transita pelo subsolo de um sistema hidrográfico, os rios têm uma função de transporte e coleta da água e o subsolo tem uma função de estocagem das infiltrações (Rebouças, 1992). A geologia da região é que define os sistemas aquíferos a serem estudados e, portanto, é de grande importância a sua caracterização.

Figura 13– Região Metropolitana de São Paulo e o limite da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, com seus principais reservatórios e Sistemas de Captação de água para Abastecimento público (modificado de: Hirata & Ferreira, 2001; Meyer *et al.*, 2004).

3.2. GEOLOGIA

A RMSP possui duas grandes unidades geológicas, o embasamento cristalino, Pré-Cambriano e sedimentos paleógenos da Bacia Sedimentar de São Paulo (Figura 14), que recobrem o embasamento. Durante a fragmentação do Supercontinente Pangea (Jurássico Superior) e a abertura do Atlântico Sul, algumas falhas e fraturas foram reativadas, criando um sistema de rifts (Rodríguez & Takiya, 2004). Na RMSP essas reativações provocaram o rebaixamento da área, represamento da drenagem à montante de Barueri e formação de lagoas, depositando os sedimentos oriundos das rochas pré-cambrianas adjacentes, que podem ter atingido a espessura de 300 m (DAEE, 1975). Após a fase de sedimentação, os Rios Pinheiros e Tietê começaram a entalhar os sedimentos e, posteriormente, com o soerguimento da borda leste do Planalto Atlântico, o Tietê venceu o alto de afloramento granítico de Barueri e penetrou nos domínios serranos de São Roque (Rocha *et al.*, 1989).

Segundo Riccomini *et al.* (1992) e Riccomini *et al.* (2004), a Bacia Sedimentar de São Paulo é uma unidade do Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB), desenvolvida durante a abertura do Atlântico, juntamente com outros nove embaciamentos alojados em uma estreita faixa alongada, de orientação geral ENE, entre as cidades de Curitiba (PR) e Barra de São João (RJ), com cerca de 900 km de extensão (Riccomini & Coimbra 1992). O embasamento do

RCSB compreende terrenos policíclicos do Cinturão Ribeira, composto por rochas metamórficas, migmatíticas e granitóides (Riccomini *et al.*, 1992).

Na RMSP, o embasamento Pré-Cambriano da Bacia Sedimentar aflora basicamente como duas unidades geológicas, separadas pelas falhas de Taxaquara e do Rio Jaguari (Figura 15), além de rochas granitóides intrusivas (Juliani, 1992). Tais unidades encontram-se intensamente cortadas por zonas de cisalhamento e falhas menores (Juliani, 1992).

Ao sul das falhas de Taxaquara e Rio Jaguari, ocorre o Complexo Embu, pertencente ao Grupo Açungui, e a norte ocorrem os grupos São Roque e Serra do Itaberaba (Juliani, 1992).

As Unidades geológicas do embasamento da Bacia de São Paulo são:

- a) Complexo Paraíba do Sul: embasamento gnáissico-migmatítico Transamazônico, para e ortoderivado, metamorfoisado em alto grau (Juliani, 1992).
- b) Complexo Embu: é formado por xistos, filitos, migmatitos, gnaisses migmatizados e corpos lenticulares de quartzito, anfibolitos e rochas calciossilicáticas (Rodriguez & Takiya, 2004). São metassedimentos provenientes de uma cobertura terrígena plataformai do Neoproterozóico, metamorfoisados em grau médio e em parte migmatizados (Juliani, 1992).
- c) Grupos São Roque e Serra do Itaberaba: são compostos por filitos, metarenitos e quartzitos, tendo secundariamente a ocorrência de anfibolitos, metacalcários, dolomitos, xistos porfiroblásticos e rochas calciossilicáticas (Rodriguez & Takiya, 2004), metapelitos e metaconglomerados também são citados (Juliani, 1992).
- d) Rochas Granitóides: sua composição varia de tonalitos a granitos (Juliani, 1992; Rodriguez & Takiya, 2004), por vezes ocorrendo augen gnaisses (Juliani, 1992).

Nas proximidades da RMSP ainda afloram rochas dos grupos Paraíba do Sul, Itapira e Amparo, com pequenos corpos de sedimentos cenozóicos superpostos, possivelmente correlatos aos da Bacia de São Paulo (Juliani, 1992).

Os depósitos sedimentares continentais terciários da Bacia de São Paulo (BSP) compreendem uma seqüência basal (Formações Resende, Tremembé e São Paulo, reunidas no Grupo Taubaté), recoberta discordantemente pela Formação Itaquauecetuba (Riccomini, 1989; Riccomini & Coimbra, 1992; Riccomini *et al.*, 1992). Os sedimentos preenchem um hemigraben basculado NNW, desenvolvido no embasamento cristalino (Hirata & Ferreira, 2001). Segundo Rocha *et al.* (1989), a BSP é uma elipse de 1452 km² e espessura de 290 m, com topografia do substrato em forma de horst e grabens, formando sub-bacias. A seguir, a descrição das unidades:

- a) Formação Resende: é composta por lamitos, arenitos e conglomerados, caracterizando um sistema de leques associados à planície aluvial de rios entrelaçados (Riccomini,

1989). Representa mais de 80% dos sedimentos da Bacia de São Paulo (Rodriguez & Takiya, 2004).

- b) A Formação Tremembé corresponde a sedimentos argilosos e siltosos de coloração cinza a verde e são considerados por Riccomini (1989) como sedimentos lacustres do tipo *playa-lake*. Há registro de que esses sedimentos tenham até 60m de espessura (Rodriguez & Takiya, 2004).
- c) A Formação São Paulo compreende depósitos arenosos com argilas e conglomerados subordinados, caracterizando um sistema fluvial meandrante. Ocorrem preferencialmente na Zona Oeste de São Paulo (Rodriguez & Takiya, 2004).
- d) A Formação Itaquaquecetuba recobre discordantemente as formações do Grupo Taubaté e é composta por conglomerados e areias, com lamitos e argilitos subordinados, que caracterizam um sistema fluvial entrelaçado (Coimbra *et al.*, 1983). Esses sedimentos estão em contato direto com o embasamento, na região da USP (Rodriguez & Takiya, 2004). A Raia Olímpica da USP era uma cava para extração de areia dessa formação geológica (Riccomini *et al.*, 1992).

As coberturas quaternárias são depósitos aluvionares, no domínio das planícies e coluvionares, nas encostas (Rodriguez & Takiya, 2004). Os colúvios apresentam espessuras que variam de 0,5 m a 3,0 m, possuem tons marrons a ocre e são instáveis em relação a escorregamentos (Rodriguez & Takiya, 2004). Os aluviões são caracterizados por cascalho basal, areias médias com estratificações cruzadas de pequeno porte e sedimentos areno-silto-argilosos turfáceos (Riccomini *et al.*, 1992).

Figura 14 – Mapa Geológico da Cidade de São Paulo. Extraído de: LIG-IGC-USP, 1998

Nas duas áreas de estudo afloram predominantemente as unidades da Bacia de São Paulo, sendo que na USP há afloramentos do embasamento pré-cambriano. A área da Cidade Universitária (área 1) está inserida no contexto da Formação Itaquapecetuba e da Formação São Paulo, enquanto a área da Zona Leste (área 2), no contexto da Formação Resende. Topograficamente a área 1 é plana e as bocas dos poços estão praticamente na mesma cota topográfica, enquanto na área 2 os poços estão em um vale e as bocas dos poços estão em níveis topográficos distintos que variam mais de 40 m (da cota 717 m à cota 763 m).

Na área 1 os estratos descritos correspondem a solos argilosos até 2-3 m de profundidade, seguidos por seqüência arenosa fina com granocrescência descendente e conglomerado na base (13 m de profundidade). Uma camada de argila compacta cinza, de 1,5 a 5m de espessura intercala essa seqüência arenosa do conglomerado (Anexo 1). A descrição está de acordo com perfil da Formação Itaquapecetuba, apresentado por Takiya (1997), com solo argiloso no topo e areia fina gradando a grossa, composta predominantemente por quartzo e secundariamente por mica e turmalina.

Na área 2 ocorre um solo areno-argiloso, seguido por uma seqüência de areia fina à média com intercalações de argila esverdeada no topo e na base (Anexo 1), estando de acordo com o descrito por Takiya (1997), para a Formação Resende.

3.3. HIDROGEOLOGIA

Como já foi citado anteriormente, a BAT engloba duas grandes unidades geológicas, o embasamento cristalino (4.238 km²) e sedimentos Terciários da Bacia Sedimentar de São Paulo (1.452 km²) (Hirata *et al.*, 2002). Esse quadro geológico define a presença de dois grandes sistemas aquíferos, o Sistema Aquífero Cristalino (SAC) e o Sistema Aquífero Sedimentar (SAS). Na Figura 16 podem ser observados os modelos de circulação de água nos dois sistemas aquíferos. Segundo Hirata & Ferreira (2001) essas unidades hidrogeológicas apresentam as características descritas abaixo.

3.3.1. O Sistema Aquífero Cristalino (SAC)

O SAC é formado pelos granitos e rochas metamórficas relacionados ao Complexo Embu e aos grupos São Roque e Serra do Itaberaba. Corresponde a 75% da BAT (DAEE, 1975) e é o menos explorado, com relevos mais acidentados e de difícil ocupação. Os seus limites são os divisores das drenagens superficiais, nas cotas de 800 e 100m. Até o trabalho de Hirata & Ferreira (2001), esse sistema era dividido em duas unidades:

- a) Rocha intemperizada: apresenta porosidade granular, é heterogêneo, de característica livre e tem espessuras médias de 50 m, podendo atingir 120-150 m (DAEE, 1975).

- b) Rocha Sã: é o aquífero cristalino propriamente dito, no qual as águas circulam por descontinuidades rúpteis da rocha. Tem caráter livre a semi-livre, é heterogêneo e anisotrópico.

No trabalho de Hirata & Ferreira (2001) foi proposta a divisão das rochas cristalinas em duas unidades aquíferas: (i) aquífero de Rochas Granitóides (ARG) e (ii) Aquífero de rochas Metamórficas (Figura 17). O primeiro, ARG, é composto por granitóides e filitos e o segundo por rochas metamórficas, como, xistos, quartzitos e anfibolitos. A maior produtividade é do aquífero de rochas metamórficas.

O SAC possui vazão (Q) média por poço de 7,7 m³/h, mas alguns poços (menos de 10%) apresentam vazões maiores do que 20 m³/h. A capacidade específica varia entre 0,06 e 0,69 m³/h/m, com médias de 3,5 m³/h/m, ou seja, vários metros precisam ser rebaixados, para produzir pequena quantidade de água (DAEE, 1975). As transmissividades variam entre 0,4 e 14 m²/d, com médias de 3,5 m²/d. A vazão específica estimada varia entre 0,5 e 5 % (DAEE, 1975).

As características hidráulicas da porção intemperizada do SAC foram publicadas por Rebouças (1992), que mostra que a condutividade hidráulica é função do nível do perfil de alteração da rocha e variam de muito baixas (1×10^{-6} a 1×10^{-7} m/s), no terço superior do perfil de alteração, a muito alta (1×10^{-3} a 1×10^{-4} m/s) na zona de transição entre a rocha relativamente alterada e a rocha sã.

3.3.2. O Sistema Aquífero Sedimentar (SAS)

O SAS é formado pelos sedimentos do Grupo Taubaté (Formações Resende, Tremembé e São Paulo) e pela Formação Itaquaquetuba. Corresponde a 25% da BAT, mas é o mais explorado e de maior ocupação urbana (CETESB, 2004), pela presença de relevos mais amenos. As altitudes médias são de 760 m, com máximos de 840 (no Espigão da Avenida Paulista) e mínimos de 710 m. Tem característica livre a semi-confinado, porosidade primária e é bastante heterogêneo. Segundo Rocha *et al.* (1989) e Rebouças (1992) a soleira de Barueri está na cota 670 m, abaixo da qual o sistema hidrogeológico é totalmente fechado.

O relatório do DAEE (1975) aponta para a presença de horizontes limoníticos, que são impermeáveis e reduzem a qualidade do aquífero (SAS).

Hirata & Ferreira (2001) propõem a divisão do SAS em duas unidades, de acordo com suas características hidráulicas: Aquífero Resende e Aquífero São Paulo (Figura 17). Os mesmos autores afirmam que a maior produtividade no SAS é dada pelo Aquífero Resende.

As Formações neocenoicas Tremembé e Itaquaquetuba não definem unidades aquíferas, devido à sua pequena expressão em área (Hirata & Ferreira, 2001).

As transmissividades variam de 15 a 70 m²/d, com médias de 50m²/d, representando um valor razoável, já que a maior parte desse sistema corresponde a rochas argilosas (DAEE,

1975). As capacidades específicas são de 0,2 a 3,4 m³/h/m, com média de 1,5 m³/h/m. A vazão específica (Sy) calculada está entre 2 e 10%.

A Cidade Universitária da USP, campus da capital, foi estudada por Iritani (1993), que caracterizou o potencial hídrico do aquífero sedimentar, unidade predominante na área, que se espessa na sua porção norte. Esta unidade apresenta fluxo da água subterrânea em sentido ao rio Pinheiros, e comportamento com tendência ao semi-confinamento, com valores de transmissividade entre 1×10^{-4} e 1×10^{-3} m²/s e de condutividade hidráulica entre 1×10^{-6} e 1×10^{-4} m/s. O coeficiente de armazenamento da unidade é menor a maiores profundidades, variando entre 1×10^{-4} e 1×10^{-1} . Cálculo de campo mostrou que a reserva permanente é da ordem de 11 Mm³, e a reserva reguladora é maior que 0,9 Mm³/ano, que é duas vezes superior ao volume produzido pelos poços produtores no aquífero sedimentar (Iritani 1993)

As duas áreas de estudos foram também avaliadas por Viviani-Lima (2007), que dividiu a área 1 em 3 unidades hidrológicas: aquífero 1 (profundidade de 4,5m), aquítarde (profundidade de 7,5m) e aquífero 2 (profundidade de 13,5m), com fluxos de $8,4 \times 10^{-8}$ m/s a $1,1 \times 10^{-7}$ m/s, $5,2 \times 10^{-8}$ m/s a $8,5 \times 10^{-8}$ m/s, e $1,6 \times 10^{-9}$ m/s a $42,3 \times 10^{-9}$ m/s, respectivamente, geralmente em direção à Raia Olímpica, e condutividades hidráulicas de $1,46 \times 10^{-5}$ m/s, $7,78 \times 10^{-6}$ m/s e 4×10^{-5} m/s, respectivamente. A média do nível de água (NA) na área 1, para cada profundidade estudada foi de 3,5 a 2,5m, 3,5 a 2,5m e 4 e 3m, respectivamente à 4,5m, 7,5m e 13,5m de profundidade. A variação de NA da estação úmida para a seca foi de 1 metro em todas as profundidades. Na área 2 os fluxos nos três níveis de amostragem foram: $6,8 \times 10^{-8}$ m/s a $1,8 \times 10^{-8}$ m/s, $3,2 \times 10^{-8}$ m/s a $1,4 \times 10^{-8}$ m/s e $4,1 \times 10^{-9}$ a $4,3 \times 10^{-9}$ m/s, respectivamente do mais raso para o mais profundo. Na Tabela 8 estão resumidas as propriedades hidráulicas das duas áreas de estudos, de acordo com Viviani-Lima (2007).

Tabela 8 – Dados Hidrogeológicos das áreas de estudo (Viviani-Lima, 2007)

	Área 1 (seca)	Área 1 (úmida)	Área 2 (seca)	Área 2 (úmida)
Nível mais raso	NA _m = 3,5 q _m = $8,4 \times 10^{-8}$	NA _m = 2,5 q _m = $1,1 \times 10^{-7}$	NA _m = 3,8 q _m = $6,8 \times 10^{-8}$	NA _m = 3,5 q _m = $1,8 \times 10^{-8}$
	K _m = $1,46 \times 10^{-5}$		K _m = $8,56 \times 10^{-7}$	
Nível intermediário	NA _m = 3,5 q _m = $5,2 \times 10^{-8}$	NA _m = 2,5 q _m = $8,5 \times 10^{-8}$	NA _m = 4,8 q _m = $3,2 \times 10^{-8}$	NA _m = 4,6 q _m = $3,3 \times 10^{-8}$
	K _m = $7,78 \times 10^{-6}$		K _m = $8,83 \times 10^{-7}$	
Nível mais profundo	NA _m = 4,0 q _m = $1,6 \times 10^{-9}$	NA _m = 3,0 q _m = $2,3 \times 10^{-9}$	NA _m = 6,6 q _m = $4,1 \times 10^{-9}$	NA _m = 6,2 q _m = $4,3 \times 10^{-9}$
	K _m = $4,31 \times 10^{-5}$		K _m = $2,09 \times 10^{-7}$	

NA=Nível de água (metros); q=velocidade do fluxo (m/s); K=condutividade hidráulica (m/s); seca=estação seca; úmida=estação úmida.

Figura 15 – Esboço Geológico da RMSP (extraído de Juliani, 1992)

Figura 16 – Modelos de circulação de água nos sistemas aquíferos cristalino (A) e sedimentar (B) (extraído de Hirata & Ferreira, 2001).

Figura 17 - A Hidrogeologia da Bacia do Alto Tietê (LIG-IGC-USP, 1998).

3.4. RECARGA E DESCARGA

A recarga ocorre em toda a extensão não impermeabilizada e por fuga da rede pública de abastecimento de água e coleta de esgoto (Hirata & Ferreira, 2001). A recarga da chuva é a chamada natural e a de vazamento é a induzida. A Tabela 9 apresenta um resumo dos valores de recarga obtidos na BAT e disponíveis na literatura.

As áreas de descarga são as drenagens superficiais, sendo o Rio Tietê (na soleira de Barueri) o ponto de menor gradiente hidráulico e para onde as águas dos dois sistemas finalmente fluem (Hirata & Ferreira, 2001).

Em 1975, o DAEE estudou uma área de 1.460 km², a montante de Itaquaquecetuba, entre 1964 e 1975, para efetuar um balanço aproximando ao máximo às condições naturais da bacia. Os dados obtidos foram (DAEE 1975):

- pluviometria média: 1.520 mm/ano, com variabilidade de 20%;
- evapotranspiração real média: 940 mm/ano, com variabilidade de 20%;
- descarga média: 840 Mm³/ano (575 mm/ano), distribuídas em escoamento de base de 520 Mm³/ano (355 mm/ano) e escoamento superficial de 320 Mm³/ano (220 mm/ano). Isso resulta em 62% de contribuição do aquífero à descarga no rio.
- recarga média: 355 mm/ano.

As dificuldades que eles encontraram na época foram: não se sabia quanto de água já havia sido e estava sendo extraída dos aquíferos; não se tinha medidas regulares de níveis d'água em toda a bacia; não se conhecia confiavelmente o armazenamento do aquífero; e não se tinha dados do volume de água que sai dos limites da BAT pelos rios.

Uma vez que o nível de água (NA) nos poços continuava diminuindo em toda a área, o DAEE (1975) concluiu que a recarga era menor do que a água extraída. Há indícios de rebaixamentos na ordem de dezenas de metros.

Rocha *et al.* (1989), com bases nos dados do DAEE (1975), definiram uma recarga garantida de 0,36x10⁶ m³/km²/ano (360 mm/ano) proveniente do aquífero de rochas cristalinas alteradas, o que representaria transferência de 1.500 Mm³/ano para os depósitos sedimentares e sua descarga junto aos rios. Esses mesmos autores consideram que a recarga do SAS acontece a partir da área de afloramento do embasamento cristalino alterado, não considerando a recarga da área de sedimentos da bacia e a recarga induzida do sistema, que seria cerca de 15 m³/s ou 473 Mm³/ano, fornecendo uma recarga total de 1,973x10⁶ m³/ano (470 mm/ano), para toda a BAT.

Iritani (1993) determinou um valor de recarga para a Cidade Universitária de 0,25x10⁶ m³/km²/ano, correspondente a 250 mm/ano, utilizando a “estimativa baseada na lei de Darcy”.

Menegasse-Velázquez (1996) determinou, para uma área residencial de classe média, um valor de recarga de 60 mm/ano, utilizando o método de variação do NA, em áreas com 73% de ocupação. A autora conclui também que se não houvesse ocupação as recargas subiriam

para 25% da precipitação, valor próximo de Rocha *et al.* (1989). Mas a autora também não considerou a recarga induzida.

SABESP-CEPAS (1994) estimaram que as fugas da rede da SABESP somariam 27% dos 1419 milhões de m³/ano.

Lima (2002) calculou a recarga para uma área industrial e fez as seguintes observações: a recarga efetiva ocorre entre dezembro e março do período estudado; a recarga calculada por medidas de NA foi de 244,5 mm/ano (16% do total de chuva); e a recarga calculada por balanço hídrico (BH) foi de 391 mm/ano (30% do total de chuvas). O mesmo autor explica que a recarga por NA é a recarga efetiva, enquanto a por BH é a recarga potencial e não considera o escoamento superficial. Fazendo a correção para o escoamento superficial a recarga é de 121 mm/ano (Lima, 2002).

Hirata *et al.* (2002) calcularam uma recarga de 410 mm/ano para a BAT, somando a recarga natural à antrópica. Já na área 1 desta pesquisa, Wahfried & Hirata (2005) obtiveram valores de recarga de 48 mm/ano (Balanço Hídrico), 66 mm/ano (estimativa Darcyniana) e 187 mm/ano (variação do nível de água), para o ano de 2003, com baixa pluviosidade. Valores de recarga, obtidos nas mesmas áreas estudadas nessa pesquisa (área 1 e 2), por Viviani-Lima (2007), estão apresentados na Tabela 9.

Segundo Hirata & Ferreira (2001), para se determinar a disponibilidade de água de um aquífero para um uso qualquer é importante definir a suas reservas, além da recarga, ou seja, a quantidade de água armazenada no substrato rochoso ou no sedimento, passível de ser utilizada pelo bombeamento de um poço ou grupo de poços. Hirata & Ferreira (2001) fizeram avaliações de reservas indicativas, mas ressaltaram a necessidade de estudos mais detalhados para uma melhor precisão dos resultados. A Tabela 10 mostra os parâmetros básicos para a definição das reservas dos sistemas aquíferos da BAT.

Alguns trabalhos apontam para o rebaixamento do NA, indicando super-exploração de água subterrânea. Na Zona Leste observou-se perdas de até 50% da espessura saturada (Campos, 1988). Hirata & Ferreira (2001) concluem que não são observados problemas de super-exploração, mas acrescentam que os poços não são distribuídos homogeneamente e podem provocar problemas localizados de forte rebaixamento.

Os dados obtidos por Viviani-Lima (2007) indicam que apenas precipitações maiores do que 100 mm propiciam um aumento de nível de água relacionado à chuva, nas duas áreas de estudo (USP e VE). A mesma autora afirma que não há recarga efetiva nos meses mais secos (julho-setembro), uma vez que a água infiltrante não é suficiente para superar a capacidade de campo da zona não saturada seca. Portanto a recarga efetiva pela chuva deve ocorrer entre outubro e março, com precipitações maiores do que 100 mm. Por outro lado o mesmo trabalho mostra que há aumento do NA nos meses de seca.

Tabela 9 – Levantamento dos dados de Recarga da BAT

Referência	Recarga calculada (método usado)	Local e especificações	Observações**
DAEE (1975)	355 mm/ano (BH)	Área de 1460 km ² à montante de Itaquaquecetuba (não urbanizada)	Os dados para o balanço hídrico não eram confiáveis, não havia medidas constantes de NA.
Rocha <i>et al.</i> (1989)	470 mm/ano	Toda BAT, área de 4170 km ²	Basearam-se nos dados do DAEE (1975), não consideraram recarga no SAS, só vazamentos.
Iritani (1993)	250 mm/ano (Darcy)	Cidade Universitária	
Menegasse-Velázquez (1996)	60 mm/ano (VNA)	Área residencial com ocupação de 73% (Pompéia)	Não considerou a recarga induzida
Hirata & Ferreira (2001)	SAC – 355 mm/ano (BH) SAS – 60 mm/ano (BH)	BAT	Não é muito detalhado
Hirata <i>et al.</i> (2002)	410 mm/ano	BAT	Natural + antrópico
Lima (2002)	244 mm/ano (VNA) 391 mm/ano (BH) 121 mm/ano (c/ esc.)	Área industrial	
Wahfried & Hirata (2005)	187mm/ano (VNA) 48 mm/ano (BH) 66 mm/ano (Darcy)	Área 1 deste trabalho	
Viviani-Lima (2007)	246 mm/ano (VNA) 423 mm/ano (BH) 311 mm/ano (Darcy)	Área 1 deste trabalho	Aqüif.1 – 79% de contr. antrópica Aqüif.2 – 14% de contr. antrópica
	183 mm/ano (VNA) 311 mm/ano (BH) 481 mm/ano (Darcy)	Área 2 deste trabalho	Nível 1 – 79% de contr. antrópica Nível 2 – 61% de contr. antrópica Nível 3 – 58% de contr. antrópica

Nota: BH=balanço hídrico; Darcy=aplicação da Lei de Darcy; VNA=variação do nível de água; Contr. = contribuição; c/ esc = com escoamento superficial.

Tabela 10 – Reservas permanente, reguladora e explotável dos aquíferos da Bacia do Alto Tietê (modificado de Hirata & Ferreira 2001)

Sistema Aquífero	Área (km ²)	Espessura média (m)	Sy médio (Vazão específica)	S médio (armazenamento)	Recarga (mm/ano)
Cristalino (SAC)	4235	50	0,03		355
Sedimentar (SAS)	1452	100	0,06	0,001	60

Sistema Aquífero	Reserva Permanente (10 ⁶ m ³)	Reserva Reguladora (10 ⁶ m ³ /ano)	Reserva Explotável (10 ⁶ m ³ /ano)
Cristalino (SAC)	6.357	Sem/com ocupação: 1505	752
Sedimentar (SAS)	Semi-confinada: 73 + Porção livre: 8.712	Sem ocupação: 515 Com ocupação: 87+385(fugas)	257 236
Totais	15.142	Sem ocupação: 2020 Com ocupação: 1977	Sem ocupação: 1010 Com ocupação: 988

3.5. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS AQUÍFEROS

No relatório do DAEE (1975), 100 poços foram analisados a fim de determinar a qualidade da água subterrânea: 50% dos testes foram positivos para coliformes; 23% têm mais de 5 unidades de turbidez e desses 80% são do SAS; 3% apresentaram de 55 a 75 mg/L de cloreto; 9 poços têm mais de 10mg/L de nitrato/nitrito; 25 poços têm mais de 0,7 mg/L de fluoreto; 38% dos poços excederam os padrões para Fe e Mn. Nenhum poço acusou contaminação por Pb ou Cr^{6+} ; 4 poços tiveram valores de NH_4^+ maiores de 0,5 mg/L o pH variou entre 5,5 e 6,5. Nas conclusões os autores comentam que a qualidade da água é boa, mas que 40% requerem tratamento prévio ao consumo (remoção de turbidez, cor, ferro e manganês), e 50% devem ser desinfetadas.

Comparando os dados apresentados nos mapas do DAEE (1975), dos poços mais próximos das duas áreas de estudo deste trabalho, obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 11.

Tabela 11– Dados de poços próximos às áreas de estudo (DAEE, 1975)

Jaguaré	Aricanduva
Alta quantidade de coliformes	Altos valores de coliformes
$\text{Cl}^- < 25 \text{ mg/l}$	$\text{Cl}^- < 25 \text{ mg/l}$
$\text{F}^- > 2 \text{ mg/l}$	F^- entre 1,0 e 1,6 mg/l
$\text{Fe} > 1 \text{ mg/l}$	

Segundo PMSP (2004), o acompanhamento da qualidade das águas subterrâneas é feito pela Cetesb, em pontos de coleta nos principais aquíferos do Estado, porém no município de São Paulo não há pontos de coleta de responsabilidade da Cetesb. Atualmente o controle de qualidade das águas subterrâneas, usadas para consumo humano, é feita pela COVISA (Coordenadoria de Vigilância de Saúde) da PMSP (Prefeitura Municipal de São Paulo).

O mesmo trabalho citado anteriormente apresenta resultados de 102 amostras de águas de poços profundos e 402 de poços rasos, coletadas entre março e dezembro de 2003. A maioria dos poços rasos situa-se na periferia, coincidentes em grande parte com áreas de favelas. Os dados foram comparados com os padrões estabelecidos pela Portaria MS 518/04 e concluiu-se que:

- Poços profundos: 19,6% fora do padrão de cor, 22% para turbidez, 4,4% para amônio, 0,9% para nitrato e 1,1% para coliformes.
- Poços rasos: 47,8% em desacordo para cor, 50% para turbidez, 70,8% para amônio, 71,7% para nitrato, 59,3% para coliformes e 59,9 para *E. coli*.

O trabalho conclui que há alto grau de contaminação nos poços amostrados, com impactos diretos na saúde da população.

Iritani (1993) encontrou valores de pH entre 4,72 e 6,15, Eh entre 47 e 124 mV, e condutividade elétrica entre 67 e 366 $\mu\text{S}/\text{cm}$, nas águas da Cidade Universitária. Os dados químicos das águas subterrâneas, apresentados pela mesma autora são: os teores de Na e K não ultrapassaram 11 mg/L; Ca e Mg atingiram 25 mg/l (um poço com Ca = 112 mg/L); e sulfato com concentrações de 175 mg/L. O Fe e o amônio apresentaram concentrações anômalas em alguns poços.

3.6. SISTEMAS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA EM SÃO PAULO

É importante entender como funciona o sistema de abastecimento em São Paulo, já que o vazamento da rede de abastecimento é uma das fontes de recarga do SAS da BAT.

Há dois sistemas de abastecimentos públicos em São Paulo, o principal funciona através de captações de águas superficiais e o secundário que é através da extração de água subterrânea (CETESB, 2004). Muito embora o manancial superficial de água seja a principal fonte (2830 milhões de m^3/ano ; SABESP, 2005) de abastecimento público, na região metropolitana de São Paulo (RMSP), o recurso subterrâneo desempenha papel importante no suprimento complementar privado (Hirata *et al.*, 2002). Cerca de 9.000 poços tubulares encontram-se em operação (de um total de mais de 13.000 poços perfurados), extraindo um volume estimado de 315 milhões de m^3/ano dos sistemas aquíferos (Hirata & Ferreira, 2001) na RMSP. Tal volume representa 12% do total de água distribuída pelas companhias de abastecimento público, o que poderia suprir cerca de 4,3 milhões de pessoas (consumo de 200L/hab/dia). Os principais usuários de água subterrânea na RMSP são indústrias de variados portes e condomínios residenciais (Hirata & Ferreira, 2001).

A SABESP produz cerca de 65 mil litros de água por segundo para atender os habitantes da região metropolitana de São Paulo. São 32 cidades operadas, além de 6 municípios (Santo André, São Caetano do Sul, Guarulhos, Mogi das Cruzes, Diadema e Mauá). São 1.516 quilômetros de adutoras e 332 reservatórios com capacidade para armazenar 1,8 milhões de litros de água (SABESP, 2005)

São oito sistemas de abastecimento na RMSP (SABESP, 2005): Cantareira, Baixo Cotia, Alto Cotia, Guarapiranga, Rio Grande, Ribeirão da Estiva, Rio Claro e Alto Tietê. Os dois que alimentam a maior parte da cidade são:

- 1) **Sistema Cantareira** - É o maior sistema produtor. Capta água dos rios Jaguari, Jacaré, Cachoeira, Atibainha e Juqueri. Produz 33 mil litros de água por segundo. Abastece 8,1 milhões de pessoas nas zonas norte, central, parte das zonas leste e oeste da Capital, e os municípios de Franco da Rocha, Francisco Morato, Caieiras, Guarulhos (parte), Osasco, Carapicuíba, Barueri (parte), Taboão da Serra (parte), Santo André (parte) e São Caetano do Sul.

- 2) **Sistema Guarapiranga** - o segundo maior sistema produtor de água fica próximo à Serra do Mar. A água é proveniente da represa Guarapiranga (formada pelos rios Embu-Mirim, Embu-Guaçu, Santa Rita, Vermelho, Ribeirão Itaim, Capivari e Parelheiros). Produz 14 mil litros de água por segundo e abastece 3,8 milhões de pessoas da zona sul e sudoeste da Capital.

As duas áreas de estudo são alimentadas pelo sistema Cantareira.

3.7. REDE DE ESGOTO

Vazamentos da rede de esgoto também são importantes fontes de recarga urbana. A norma NBR 9649, promulgada em 1986, regulamenta a projeção das redes coletoras de esgoto sanitário. As profundidades dos coletores variam de 0,65 a 2,5 m, se for no passeio público (calçada), e 0,90 a 4,0 m de se for no leito da rua.

A SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) cedeu os dados das análises mensais de esgoto realizados em amostras das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri e Parque Novo Mundo, que captam respectivamente os efluentes das áreas 1 e 2. Os resultados estão apresentados no Anexo 3.

Caseiro (2005) analisou o esgoto produzido no CRUSP e no restaurante central da USP, que era desviado para o CTH (Centro Tecnológico de Hidráulica), para ser tratado. Não há análises químicas de muitos elementos: o ph varia de 6,7 a 7,4; o amônio está em torno de 50 mg/L e a alcalinidade em torno de 200 mg/L de bicarbonato. A localização da rede de coleta de esgoto do CRUSP, bem como o desvio construído está no esquema apresentado na Figura 18, de acordo com o que foi levantado em campo, com o auxílio do Prof. Dr. Pedro Alem Sobrinho (Escola Politécnica da USP).

Figura 18— Localização esquemática da rede de coleta de esgoto da área 1.

Não há esse tipo de informação para a área 2, apenas foi possível localizar os tampões de rua, que indicam a presença do encontro de mais de uma tubulação.

3.8. MONITORAMENTO DA PRECIPITAÇÃO

Os dados de precipitação da USP foram cedidos pelo Laboratório MASTER, do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da USP. O IAG possui duas estações meteorológicas, uma na Cidade Universitária e outra na Água Funda (Parque do Estado). A da Cidade Universitária possui coordenadas geográficas 46,733°W/23,559°S e a da Água Funda 46,63°W/23,65°S. Serão utilizados os dados da estação da Cidade Universitária, que dista aproximadamente 1000 m do local de coleta de chuva na USP (área 1).

Os dados de precipitação da Vila Eutália foram obtidos no CGE (Centro de Gerenciamento de Emergências). Há duas estações meteorológicas existentes na região, uma em Aricanduva/Formosa e outra na Penha, ambas instaladas nas sedes das subprefeituras, de acordo com os padrões estabelecidos. Optou-se por utilizar os dados de Aricanduva/Formosa, mais próximos ao local de amostragem da chuva.

A precipitação anual nas duas áreas de estudo correspondem a 1350 mm/ano (USP) e 1300 mm/ano (VE). A Figura 19 mostra a distribuição mensal de chuva na área 1 (USP) e na área 2 (VE), durante o período de amostragem, assim como a temperatura. O mês mais chuvoso foi Janeiro de 2005 e o menos chuvoso foi Agosto de 2004, na área 1. Na área 2 os meses mais chuvosos foram Fevereiro de 2004 e Janeiro de 2005, enquanto que agosto de 2004 praticamente não apresentou valores de precipitação média. A temperatura média variou de 17 a 25°C e há certa correlação entre os meses de maior chuva e os de maior temperatura.

Figura 19– Precipitação e temperatura média mensal para a Cidade Universitária (USP) e Vila Eutália (VE)

Segundo Fornaro & Gutz (2006), valores de pH da chuva, na Grande São Paulo, abaixo de 4,5 não têm sido observados desde 1995, o que reflete em parte a diminuição gradual de sulfato. Segundo os mesmos autores, a concentração de nitrato não foi muito alterada e o amônio é a espécie iônica dominante nas águas de chuva. Leal *et al.* (2004) mostram que além das espécies inorgânicas, a chuva é rica em ácidos orgânicos, como o fórmico e o acético, sendo que na USP há predomínio do fórmico e no centro-oeste do acético. Valores de razões Na/Cl maiores do que 1,5 indicaram uma fonte antrópica para o Na, além da brisa marinha (Leal *et al.*, 2004). A Tabela 12 apresenta a média ponderada por volume da composição iônica majoritária das águas de chuva de São Paulo, expressas em mg/L, calculadas por diferentes autores. O pH médio ponderado pelo volume e obtido por Leal *et al.* (2004), corresponde a 5,19.

Tabela 12 – Levantamento da composição da água de chuva em São Paulo (concentrações em mg/L).

íons	Local (período)		
	centro-oeste(02/03)* ¹	USP(97/98)* ²	USP(2000)* ³
CH ₃ COO ⁻	0.998	-	0.531
HCOO ⁻	0.211	-	0.770
Cl ⁻	0.303	1.028	0.032
NO ₂ ⁻	0.021	0.000	0.000
NO ₃ ⁻	1.314	1.364	0.967
SO ₄ ²⁻	1.191	1.633	0.826
C ₂ O ₄ ²⁻	0.055	0.000	0.000
Na ⁺	0.345	0.276	0.083
NH ₄ ⁺	0.678	0.505	0.503
K ⁺	0.103	0.227	0.145
Ca ⁺²	0.214	0.922	0.220
Mg ⁺²	0.061	0.000	0.041

*¹ Leal, et al. (2004); *² Rocha et al. (2003); *³ Fornaro & Gutz (2003)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES PRELIMINARES

4.1. HIDROGEOQUÍMICA

A hidrogeoquímica foi dividida em duas partes: a geoquímica das rochas e a hidroquímica dos aquíferos. Os objetivos deste item são: caracterizar quimicamente a água subterrânea, determinando os poços com maior ou menor contaminação, investigar a relação da água com a rocha armazenadora, estabelecendo as reações químicas de dissolução e/ou precipitação que podem acontecer, e identificar as possíveis fontes de recarga, tanto natural, quanto antrópica.

4.1.1. Geologia e Química dos solos-rochas

Área 1 (USP)

Foram realizadas 21 análises de Fluorescência de Raios-X e 20 de Difração de Raios-X nas amostras de solo da área 1. Destas, dezenove amostras foram descritas em lupa.

A descrição detalhada dos perfis de sondagem permitiu a construção de perfis geológicos, apresentados no Anexo 1, que também indicam a localização das amostras de solo/sedimentos analisadas quimicamente. Na área da USP, os diversos materiais geológicos e pedológicos descritos foram agrupados em 10 unidades distintas (Anexo 1a). No topo do perfil encontram-se três dessas unidades, consideradas como dois tipos de solo (unidade 1): horizonte O (com matéria orgânica) e horizonte A, caracterizado por porções contendo quantidade variadas de grãos de quartzo, em relação à uma matriz argilosa. A partir de 1,6 m de profundidade ocorre uma camada de argila preta de aproximadamente 1,8 m de espessura (unidade 2). De 3,4 a 4,8 m há uma camada de areia fina a grossa com pouca argila (unidade 3), que corresponde ao primeiro nível de amostragem e monitoramento de água subterrânea. Nas sondagens S2C, S2R e S3R a unidade 3 faz contato direto com a unidade 4, um arenito médio a grosso, com espessura média de 1,6 m. Nas sondagens S1C e S1R, de 4,8 m a 5,6 m há uma lente de material mais argiloso (unidade 5), entre as unidades 3 e 4. A unidade 5 se repete abaixo da unidade 4, entre 7 m até 8 m de profundidade nas proximidades da Raia e 7 a 10 m, próximo ao CRUSP. O segundo nível de amostragem e monitoramento da água subterrânea foi instalado a 6,5-7,5 m, compreendendo tanto a unidade de argila arenosa (unidade 5), quanto de arenito médio (unidade 4). De 8 a 12 m de profundidade, próximo à raia e de 10 a 12 m, próximo ao CRUSP, observa-se uma camada (2-4 m de espessura) de argila compacta cinza (unidade 6). Abaixo de 12 m, reaparece a unidade 5, na parte mais setentrional da área (perfil AB, Anexo 1a). Na parte meridional (perfil CD do Anexo 1A) a unidade 6 faz contato direto com o conglomerado (unidade 7). Nos poços S1R e S3R, de 13 a 13,5 m, ocorre o conglomerado (unidade 7), fazendo contato superior com a unidade 5. Na sondagem S1C o poço termina na unidade 5 e não foi observada a presença de conglomerado. O terceiro nível de amostragem e monitoramento foi instalado de 12,5 a 13,5 m, compreendendo argila arenosa (unidade 5) e conglomerado (unidade 7) nos poços P1R e P3R, argila arenosa no P1C e conglomerado no P2C.

Tanto as análises feitas por DFR-X, quanto a caracterização realizada por lupa, permitiram definir a composição mineralógica de algumas unidades geológicas descritas anteriormente (Anexo 2). Os resultados de DRX possibilitaram verificar a presença de mica, argila (caolinita), quartzo e feldspato potássico. A lupa também permitiu a identificação de outros minerais não detectados pela DFR-X, como turmalina e granada.

O solo presente no primeiro metro e meio (unidade 1) é composto por quartzo, argila (caolinita), microclínio, muscovita, biotita e óxido de ferro. Na camada de argila preta (unidade 2) foram encontrados argila (caolinita), grãos de quartzo, microclínio, muscovita e gibsita (P1R). A camada de areia fina (primeiro nível de monitoramento – unidade 3) contém quartzo, K-feldspato, muscovita, biotita, anfibólio e óxido de ferro, sendo que nas porções mais superiores ainda ocorre um pouco de argila. Na camada de arenito (unidade 4), os minerais encontrados foram: quartzo, K-feldspato, muscovita, anfibólio e biotita. A camada de argila arenosa (unidade 5) apresentou quartzo, argila, microclínio, muscovita, anfibólio, granada e turmalina. Não houve preservação de amostras da argila compacta (unidade 6), nem do conglomerado (unidade 7).

Os minerais presentes nessas unidades sedimentares são encontrados também nas rochas do embasamento cristalino, como a turmalina presente no corpo granítico de Perus e pegmatitos associados (Pinto, 2004), ou os feldspatos potássicos nos gnaisses aflorantes na USP.

No anexo 2 são apresentados os teores dos elementos maiores, menores e traços medidos, pela técnica de fluorescência de Raios-X, nas amostras de solo e sedimento. A distribuição desses teores em profundidade estão apresentados na Figura 20.

A sílica variou de 47 a 95 % (Anexo 2) e tem comportamento contrário ao do alumínio, ou seja, quando sua porcentagem aumenta, diminui a do alumínio (figura 20), cujo óxido variou de 2 a 31 % (Anexo 2). As amostras de até 3,4 m de profundidade (unidades 1 e 2, Anexo 1A) são as mais pobres em sílica e as mais ricas em alumínio (Figura 20), estando de acordo com o processo de formação desse solo, pela laterização, que ocorre com a lixiviação da sílica e acúmulo de óxidos de Fe (goetita) ou Al (gibsita) e caolinita (Tardy, 1991), sendo comum em regiões de clima subtropical úmido. A goetita foi observada em amostras próximas à superfície e a 1,2 m de profundidade (Anexo 2). A DRX apontou a presença de gibsita a 2,4 metros de profundidade na sondagem S1R (Anexo 2).

As concentrações de K, Ba e Sr apresentaram comportamento semelhante em sua variação com a profundidade (Figura 20). As maiores concentrações de K (5,8 %), Ba (1218 ppm) e Sr (153 ppm) foram obtidas nas amostras da sondagem S1R, a 7 m de profundidade (figura 20 e Anexo 2), que compreendem arenitos da unidade 4 (Anexo 1A). Outro conjunto de concentrações mais elevadas desses elementos foram detectadas nas sondagens próximas ao CRUSP, abaixo de 6,5 m (Figura 20), preferencialmente na unidade 5 (Anexo 2). Concentrações mais elevadas de Sr (90-140 ppm) também foram detectadas nas sondagens S1R e S2R (próximas à Raia Olímpica), nas porções mais rasas (1,2 m de profundidade que corresponde à unidade 1), apresentando uma exceção da semelhança com o comportamento do K e do Ba (Figura 20).

As concentrações de Ti, Loi (perda ao fogo) e Pb são distribuídas semelhantemente na profundidade (Figura 20). As concentrações de TiO_2 obtidas variaram de 0,07 % a 1,62 %,

respectivamente para as amostras S2C-g (7,2 m) e S1R-B (2,4 m) (Anexo 2). As maiores concentrações pertencem à amostras de argila preta (unidade 2, anexo 1A). A perda ao fogo (Loi), que pode indicar a porcentagem de matéria orgânica na amostra, também foi maior na amostra de argila preta (unidade 2, anexo 1A e 2). A correlação entre os valores de Pb e matéria orgânica (Loi) é 83%. As maiores concentrações de Pb (40-60 ppm) ocorrem nas amostras acima de 4 m de profundidade (Figura 20), sendo que o valor máximo (57 ppm) foi detectado nas amostras S2R (1,2) e S1R-B (2,4), respectivamente unidade 1 (solo) e 2 (argila preta) (Anexos 1A e 2).

O Fe não apresentou comportamento semelhante ao Pb, Ti ou Loi. As maiores concentrações de Fe (>8 ppm) ocorrem em amostras que estão acima de 2 m de profundidade (Figura 20) e que correspondem à unidade 1 (solo), onde foi descrita a presença de óxido de ferro. O ferro presente na solução de alteração de um mineral está no seu estado reduzido (Fe^{2+}), uma vez que o intervalo de pH das águas subterrâneas (5-8) torna o Fe^{3+} insolúvel. Quando há o rebaixamento do nível de água, o Fe(II) em solução entra em contato com o oxigênio do ar (na zona não saturada) promovendo a oxidação do ferro para Fe(III) e ocorrendo a precipitação de óxidos de ferro (Appelo & Postma, 1994).

Algumas concentrações de Ba (507, 1218, 637, 520 e 790 ppm) e Co (134, 123, 176, 196 e 222 ppm) encontradas (Anexo 2) são superiores aos valores de intervenção para áreas residenciais, segundo os valores orientadores para solo da CETESB (2005). No caso do Ba (valores de intervenção correspondem a concentrações > 500 ppm) as amostras com concentrações anômalas pertencem às sondagens S1R, S1C e S2C, abaixo de 7 metros de profundidade (unidades 4 e 5). No S1R também há anomalia de Ba a 2,4 m de profundidade (unidade 2), acompanhada por maiores concentrações de K, indicando a presença do Ba associada ao K presente nas micas (muscovita e biotita) ou K-feldspato, encontrados nas amostras. No caso do Co (valores de intervenção correspondem a concentrações > 65 ppm) as sondagens são S2R, S3R, abaixo de 3,5 m (unidade 3 e 4), S1C, abaixo de 6 m (unidade 4 e 5) e S2C, abaixo de 8 m de profundidade (unidade 5).

O Ba tem mobilidade baixa a muito baixa em todas as condições ambientais (oxidante, redutora, ácida ou alcalina e neutra), e pode estar presente nos feldspatos potássicos ou micas (Reinmann & Caritat, 1998). As outras fontes minerais, barita (BaSO_4) e witherita (BaCO_3), não fazem parte do contexto mineralógico das rochas estudadas. Tanto a presença de sulfatos quanto de carbonatos, são barreiras geoquímicas para o Ba, o que também não ocorre na área de estudo. Segundo Reinmann & Caritat (1998), o Ba é também usado em lamas de perfuração, na fabricação de vidro temperado, absorvente de radiação em tubos de televisão e na confecção de tinta, borracha, papel, eletrônicos e cerâmicas. Esses materiais também não fazem parte do contexto da área de estudo e podem indicar que essa contaminação é natural.

O Co é bem móvel em condições ácidas, mas tem mobilidade muito baixa em condições neutras a alcalinas. Em meios oxidantes o Co tem média mobilidade e em redutores tem muito baixa. Não foram encontradas evidências da presença dos minerais típicos de Co, e os únicos possíveis minerais hospedeiros de Co, encontrados na região foram as micas. As unidades que apresentaram essas anomalias de Ba e Co são a 3, 4 e 5, que apresentaram dois tipos de mica (biotita e muscovita), observáveis na lupa.

As unidades 2 e 5 apresentaram enriquecimento nos elementos V, Cr, Cu, Zn, Ga, Ni e Ce, em relação às outras unidades, o que mostra a semelhança geoquímica entre essas duas camadas, talvez pela maior presença de argila nas duas, em relação, às unidades 3 e 4, que se apresentaram enriquecidas em Nb, Y, La, Zr, Nd e Th (Anexo 2).

As concentrações de F medidas estavam muito próximas do limite de detecção do equipamento e não foram consideradas para discussão. O mesmo ocorreu com o Cl, Sc, U e S.

Área 2 (VE)

Foram analisadas 41 amostras por FRX e 33 por DFRX. Na lupa foram descritas 34 amostras de solo da área 2.

O Anexo 1B apresenta 3 perfis geológicos da área 2, quase paralelos que cortam a bacia de montante à jusante, elaborados a partir da descrição das sondagens. O primeiro perfil (A) abrange a parte noroeste da micro-bacia, englobando os poços P7V, P8V e P10V. O segundo (B), na parte central da micro-bacia, engloba os poços P6V, P5V, P9V e P1V. O terceiro e último perfil (C) fica na porção sudeste da área e inclui os poços P4V, P3V e P2V. A partir das descrições macroscópicas e análises químicas, foram identificadas 7 unidades geológicas na área: uma de solo, três mais ricas em argila e três mais ricas em areia (Anexo 1B).

A unidade de solo não foi observada em todas as sondagens e é rica em material arenoso-argiloso, de coloração marrom, rosa ou bege. A amostra analisada permitiu identificar a presença de quartzo, caolinita, biotita e feldspato nessa unidade (Anexo 2).

Na porção montante da área há o predomínio de uma seqüência de argila com pouca areia fina (unidade 1, Anexo 1B), de cor ocre a lilás, com caolinita, quartzo, muscovita, K-feldspato e pouca biotita (Anexo 2). Algumas amostras pertencentes às sondagens S3V, S4V e S5V, principalmente das porções menos espessas da unidade 1, e nas profundidades de 2,4 m e 5,4-6,0 m, apresentaram óxido de ferro (Anexo 2). Abaixo desta unidade (perfis A e C), ou como lente dentro dela (perfil B, Anexo 1B), ocorre uma camada de areia fina com pouca argila (unidade 2), composta por quartzo, muscovita, K-feldspato e caolinita, além de biotita, anfibólio e turmalina em pouca quantidade (Anexo 2). Ainda nessa unidade, ocorrem gibsita, à 3 m de profundidade, (S2V) e óxidos de ferro (Anexo 2). Abaixo desta unidade (Perfis A e C, Anexo 1B), ou também como lente (perfis A e B, Anexo 1B), ocorre a unidade 3 desta área, composta

por argilito bege a verde, cujos minerais identificados (Anexo 2) foram: caolinita, quartzo, muscovita (S10V-7,8 m), calcita e dolomita (S1V-5,6 m) e óxido de ferro (S2V-5,4 m). A unidade 4 corresponde à uma lente mais arenosa que ocorre dentro da unidade 1, com quartzo, caolinita, muscovita, biotita e K-feldspato. A camada mais inferior (unidade 5, Anexo 1B) é um arenito médio a grosso de cor amarelada, com mineralogia semelhante à unidade 2, mas de granulometria mais grossa. Ela possui quartzo, K-feldspato, muscovita, biotita, anfibólio, turmalina e caolinita (Anexo 2).

No Anexo 2 também estão apresentados os dados geoquímicos obtidos pela técnica de FRX. Quase todas as amostras secas na lâmpada e na estufa apresentaram concentrações semelhantes de quase todos os elementos, com exceção do flúor, mas estas estão muito próximas do limite de detecção do equipamento e não foram consideradas. A amostra S10V(3,6) apresentou diferenças entre as análises desses dois modos de secagens (Anexo 2), o que pode refletir uma não homogeneização da amostra antes da preparação.

As concentrações de sílica variaram de 49,6 % (S3V6,0) a 79,3 % (S1V-4,15 m) e também apresentaram comportamento contrário ao alumínio, ou seja, quando a primeira aumenta, o alumínio diminui, no mesmo nível de amostragem (Figura 21). De modo geral, as maiores concentrações de sílica estão associadas às duas unidades mais ricas na fração areia (unidade 2 e 5) e as menores às mais argilosas (1 e 3) (Anexo 2). O aumento de concentração de sílica em um mesmo perfil de sondagem (Anexo 2) está relacionado à mudança de litologia ou à diminuição de profundidade, no caso dos perfis de mesma litologia. Geralmente a sílica aumenta quando, descendo no perfil, se passa para a unidade 2. Apenas o S6V (todo o perfil pertence à unidade 1) apresenta constância nas concentrações de sílica, mesmo com o aumento da profundidade (anexo 2). O alumínio tende a aumentar nas porções mais superiores de um perfil de mesma litologia e quando há mudança para litologias mais argilosas (Anexo 2).

O K, Sr e o Ba apresentaram comportamento semelhante em todas as sondagens analisadas (Figura 21). As maiores concentrações de K (dada pelo óxido), Ba e Sr (9,2 %, 1458 ppm e 188 ppm, respectivamente) foram encontradas na sondagem S10V(7,2) que correspondem à unidade 5 (Anexo 1B), mais rica na fração areia. O segundo conjunto de maiores concentrações desses elementos (K = 5,9 %; Ba = 935 ppm e Sr = 135 ppm) corresponde à amostra S8V(7,5), onde foi identificado dois tipos de mica (muscovita e biotita). A sondagem S3V que só tem amostras nas unidades 1 e 4, possui maiores concentrações desses elementos na unidade 4, uma lente mais arenosa na camada de argila (unidade 1). Quando a geologia não se altera, as concentrações aumentam com a profundidade (S9V). Na sondagem S1V, o Sr, com afinidade geoquímica com o Ca, apresentou comportamento anômalo em relação à geologia, pois apresentou maiores concentrações na unidade 3 (Anexo 2), mais argilosa, a 5,6 metros de profundidade (Figura 21). Esse fato talvez se explique pela presença de calcita (CaCO_3) nessa amostra, detectada pela DRX (Anexo 2).

A relação entre o comportamento do Fe, Ti, Loi e Pb não é tão evidente quanto na área 1, ou seja, nem sempre as maiores concentrações desses elementos estão nas mesmas profundidades ou pertencem às mesmas unidades (Anexo 2). De modo geral as concentrações de Fe e Ti, assim como a perda ao fogo, são maiores nas unidades mais ricas em argila (unidade 1 e 3, Anexo 2) e não estão relacionadas à profundidade (Figura 21), nem sempre as amostras mais rasas apresentaram as maiores concentrações de Fe, Ti, ou matéria orgânica (Loi). As concentrações de TiO_2 apresentam variação de 0,425 % (P2V-3.0) a 1,29 % (S1V-5,6), enquanto as de F_2O_3 de 4,89 % (S7V-2,4) a 11,17 % (S2V-5,4) e a variação da perda ao fogo foi de 2,9 % (S9V-8,5) a 10,64 % (S6V-1,2).

As concentrações de Pb no solos variaram de 22 ppm (S1V-4,5) a 88 ppm (S8V-7,5), pertencentes à unidade 2 (Anexo 2). A maior parte das sondagens apresentou concentrações mais elevadas entre as profundidades 3,6 m e 7,5 m (Figura 21, Anexo 2), enquanto uma (S2V) apresentou a maior concentração a 1,2 m e duas (S4V e S6V) abaixo de 15 m (Figura 21, Anexo 2). A maior parte das amostras com maior concentração de Pb pertence à unidade 1 (mais argilosa) e em seguida à unidade 2 (Anexo 1B e Anexo 2). Porém na S3V o Pb aparece em maior quantidade na unidade 4, que além de argila apresenta feldspato potássico e dois tipos de mica (Anexo 2), minerais ricos em K, e não na 1 (Anexo 1 B e Anexo 2). Entre os minerais silicáticos, os k-feldspatos são notáveis acumuladores de Pb, que podem substituir tanto o K, quanto o Sr e o Ba (Adriano, 1986). Nessas sondagens, o Pb tem maior semelhança de comportamento com o K e Ba do que com o Fe (Figura 21).

Os poços da VE com concentrações de Ba acima do padrão para intervenção (concentrações > 500 ppm) são: S1V (5,6 e 13,5m – 556 e 589 ppm), S2V (5,4m – 514 ppm), S3V (4,8m – 605 ppm), S4V (15m – 506 ppm), S8V (7,5 e 15m – 627 e 935 ppm), S9V (8,5m – 709 ppm) e S10V (todas as profundidades analisadas entre 1,2 m e 7,8 m – 526 a 1458 ppm) (Anexo 2). Essas anomalias foram identificadas preferencialmente nas unidades mais arenosas (2 e 5), mas também aparecem na 3 e na 4. Apenas a unidade 1 não apresentou concentrações de Ba superiores a 500 ppm. (Anexo 2)

No caso do Co foram consideradas anômalas as amostras com concentrações superiores a 65 ppm, o que ocorreu nas amostras da sondagem S1V, a 5,6 m (74 ppm) e 13,5 m (107 ppm) de profundidade (Anexo 2). Essas anomalias ocorreram nas unidades 3 e 4 (Anexo 2).

Nesta área, as concentrações de F, Cl, Sc, U, Ni e S medidas nas amostras de solo também estavam muito próximas do limite de detecção do equipamento e não foram consideradas para discussão.

Também é possível observar na VE, assim como na USP, que os elementos V, Cr, Cu, Zn, Ga, Ni e Ce, encontram-se mais enriquecidos nas camadas mais argilosas (unidades 1 e 3), enquanto Nb, Y, La, Zr, Nd e Th, nas camadas mais arenosas (unidades 2 e 5) (Anexo 2).

Figura 20 – Variações das concentrações em relação à profundidade, nas amostras de solo/sedimento da área 1, USP. (Loi = lost on ignition – perda ao fogo).

Figura 21– Variações das concentrações em relação à profundidade, nas amostras de solo/sedimento da área 2, Vila Eutália. (Loi = *lost on ignition* – perda ao fogo).

4.1.2. Hidroquímica

Os resultados das análises físico-químicas das amostras de água dos poços, da chuva e da SABESP, bem como das amostras de esgoto, estão apresentados no Anexo 3, com concentrações expressas em mg/L (ppm). Só foram utilizados os dados químicos das amostras com erro de balanço iônico menor do que 15% (Anexo 4). Foram realizadas 178 análises de cátions e ânions nas amostras da área 1 (USP), sendo que 14 apresentaram balanço iônico maior do que 15 % e não foram utilizadas no estudo, totalizando 164 análises (as 178 estão apresentadas no Anexo 3). Na área 2 foram feitas 302 análises de cátions e ânions, mas 17 estavam com balanço iônico abaixo de 15%, resultando em 285 análises usadas no trabalho (as 302 estão no Anexo 3). Também foram analisadas, para cátions e ânions, 14 amostras de água dos poços profundos do IGc, 5 da SABESP coletadas na área 1 e 9 da SABESP na área 2. Além disso, 11 amostras de chuva na USP foram analisadas para ânions e 5 para cátions, enquanto na VE foram 9 para ânions e cátions.

As médias de concentrações, obtidas nas amostras de chuva e apresentadas para comparação com as concentrações nos poços, foram calculadas para os dois períodos climáticos o mais úmido e o mais seco. O período seco (precipitação média mensal ≤ 100 mm), na área 1, corresponde ao intervalo maio-setembro de 2004, enquanto na área 2, esse intervalo compreende o período de maio a outubro de 2004. O período úmido na área 1 foi definido pelos meses de outubro a abril e na área 2 de novembro a abril.

Área 1 (USP)

As amostras de água subterrânea apresentaram pH variando de 7,7 (06-P2Ca) e 5,4 (05 e 06-P2Ra), com média de 6,14. O pH dos níveis mais rasos (4,5 m) é menor (média = 5,79) em relação aos outros níveis, enquanto o dos níveis intermediários (7,5 m) é maior (média = 6,21). O nível mais profundo (13,5 m) possui valores intermediários (média = 6,14) entre os dois níveis superiores. O poço 2 do CRUSP (P2C) é o único que foge a esse padrão, com valores mais elevados de pH no nível mais raso (média de 7,2) e menores no nível intermediário. Os valores se mantêm praticamente constantes ao longo do tempo (Figura 22A), com variações máximas de 20%. O mês de dezembro/2004 se apresentou anômalo, em relação aos outros meses. O pH da água de chuva na região segundo a bibliografia pesquisada é 5,19, como citado anteriormente. As águas da SABESP apresentaram pH médio de 7,09 e valores acima de 7,3 nos meses de novembro, janeiro de 2004 e abril de 2005. Esse aumento acompanha o aumento observado no mês de dezembro, para as amostras dos poços, o que pode evidenciar o vazamento da rede de abastecimento público na área e contribuição dessa água para o aumento do pH nas amostras de dezembro de 2004. Por outro lado, não há acompanhamento dessa mudança de pH por mudança da alcalinidade nas mesmas amostras (Figura 22B), indicando que pode ter havido problema na leitura do pH. O valor de pH do

esgoto também é semelhante ao pH das amostras do poço P2C no nível mais raso e da SABESP.

O pH é padrão de potabilidade, devendo as águas para abastecimento público apresentarem valores entre 6,5 e 8,5, de acordo com a Portaria 1469 do Ministério da Saúde. O pH da água é uma medida de sua reatividade (Heath, 2004), pois influi em diversos equilíbrios químicos (CETESB, internet). Valores de pH abaixo de 4, indicam uma água corrosiva que tende a dissolver metais e outras substâncias. Valores de pH acima de 8,5 podem precipitar metais pesados (Heath, 2004). As águas amostradas se encontram um pouco abaixo dos limites para os padrões de potabilidade (<6,5), mas não atingem valores abaixo de 4, possuindo baixa probabilidade de dissolução de metais ou sua precipitação.

A alcalinidade fornecida em concentração de HCO_3^- (mg/L) varia de 37 (P2R-4,5) a 1029 mg/L (P2C-4,5). O nível intermediário foi o que apresentou as maiores concentrações em comparação com os outros dois níveis de amostragem, com exceção do poço P2C, que apresentou maiores valores no nível mais raso (4,5m) (Figura 22B).

As reações de oxi-redução envolvem a transferência de elétrons, sendo que na oxidação ocorre o ganho de elétrons e na redução a perda de elétrons (Mahan, 1991). O potencial de oxi-redução (Eh) é uma medida da capacidade de oxidação/redução de uma solução. Uma solução oxidante tem um potencial de oxi-redução (Eh) mais positivo do que uma redutora, ou seja ganha elétrons e favorece a oxidação dos elementos em contato com ela. Os poços da Vila Eutália possuem valores mais positivos e os da USP mais negativos (Anexo 3). Na USP, os valores de Eh mais altos (>100 mV) pertencem aos níveis mais superficiais, com exceção do P2C. Os poços P1R-7,5 m, P1R-13,5 m e P3R-13,5 m apresentaram os menores valores de Eh, com alguns valores negativos em alguns meses (preferencialmente março/05, dezembro/04 e novembro/04) (Anexo 3).

A condutividade elétrica corresponde à capacidade da água conduzir corrente elétrica. Quanto mais íons dissolvidos na água, maior a condutividade elétrica (Heath, 2004). Segundo a página da CETESB na internet, ambientes impactados apresentam valores de condutividade elétrica superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na USP todos as amostras medidas estão acima desse valor, com mínimo de 392 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e máximo de 2520 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Anexo 3). O poço P2C-4,5 apresentou valores acima de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, para praticamente todos os meses, com exceção de novembro/2004 e dezembro/2004 (Anexo 3), cujos valores foram em torno de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As amostras de 7,5 m de profundidade apresentam maiores condutividades elétricas do que os níveis superiores e inferiores, com exceção do anômalo P2C, que apresentou os menores valores de CE, no nível 7,5 m.

Reinmann & Caritat (1998) ressaltam que as fontes geogênicas de flúor são mais importantes do que as antropogênicas, principalmente as que contenham fluorita e minerais

ricos em Elementos Terras Raras (ETRs). A mobilidade do fluoreto é muito baixa em todas as condições do ambiente (reduzido, oxidante, ácido, ou neutro-alcálico).

A Organização Mundial de Saúde considera 1,5 mg/L (mg/L) o valor máximo permissível de fluoreto na água. Nenhuma amostra analisada apresentou valores acima do permitido. A amostra com maior concentração de fluoreto é a P2C-4,5, cujos valores (>1mg/L) são superiores aos da água servida pela SABESP (~0,65mg/L). As amostras do nível intermediário (7,5 m) apresentaram valores maiores do que nos outros níveis, sem considerar o P2C-4,5. No nível mais profundo (13,5 m), os resultados são mais homogêneos (Anexo 3) e as médias são em torno de 0,12 mg/L.

As rochas não apresentaram valores detectáveis de F (pelo método utilizado), nem minerais ricos em F (Anexo 2), o que provavelmente as exclui como fonte de fluoreto. Os valores elevados do poço P2C apresentam picos nos meses de junho e agosto (Figura 22C), não sendo constantes, e podem estar relacionados a vazamento da rede de esgoto.

As águas de chuva apresentaram concentrações médias de fluoreto de 0,127 mg/L, muito menor do que a dos poços. As maiores concentrações de fluoreto na chuva estão associadas aos meses de pouca chuva (maio a setembro) (Anexo 3). A água da SABESP na área 1 apresentou valores médios de 0,68 mg/L, com variação menor do que 15%, ou seja, praticamente constante no tempo. As amostras dos poços apresentaram concentrações intermediárias às da chuva e da SABESP (médias entre 0,06 e 0,04 mg/L), com exceção do poço P2Ca que nas coletas de abril 2004 a outubro de 2004 forneceram concentrações superiores (média de 1,2 mg/L) à da SABESP, evidenciando a presença de outra fonte de flúor nessa área.

As principais fontes de cloro em área não costeira são as descargas de esgotos sanitários, “sendo que cada pessoa expele através da urina cerca de 6 g de cloro por dia, o que faz com que os esgotos apresentem concentrações de cloro que ultrapassam a 15 mg/L” (CETESB, internet). A concentração de cloro é padrão de potabilidade e deve estar abaixo de 250 mg/L. O cloro tem uma mobilidade muito alta em todas as condições ambientais e suas principais fontes são antropogênicas, já que esse elemento é usado na fabricação de papel, em alvejantes, inseticidas e anti-sépticos (Reimann & Caritat, 1998).

Na USP as maiores concentrações de cloro estão no nível intermediário (médias de 10 a 20 mg/L), com exceção do poço P2C, que se comporta de modo contrário, com elevadíssimas concentrações (até 250 mg/L) de cloro no nível mais raso (4,5 m de profundidade), menor no intermediário e depois volta a subir no mais profundo (média de 28 mg/L). As amostras P2Ca apresentam picos em abril, maio e setembro de 2004 (Figura 23A). A água da chuva apresentou concentrações médias de cloro de 0,356 mg/L, enquanto a água da SABESP apresentou concentração média dez vezes maior (3,93 mg/L). A maior parte das

águas dos poços apresentou valores duas a trinta vezes maiores do que esses (Anexo 3), também corroborando para uma outra fonte de cloreto para essas águas.

Ainda não foram definidos os valores de referência do brometo, já que ele não é padrão de potabilidade. O bromo possui uma mobilidade muito alta em todos os ambientes, é obtido de salmouras naturais e usado em inseticidas, herbicidas, corantes e agentes anti-oxidantes. Na USP, o comportamento é semelhante ao do fluoreto e cloreto, com maiores concentrações no nível de 7,5 m de profundidade, mas no caso do brometo, não há exceção, o poço P2C não apresenta maiores valores no nível mais superficial. A concentração de brometo na água da chuva e da SABESP são semelhantes, 0,006 e 0,009 mg/L, respectivamente, ambos valores bem menores do que das amostras de água dos poços (0,03 a 0,73 mg/L).

O sulfato é padrão de potabilidade e a concentração máxima permitida é de 250 mg/L (Portaria 1469, Ministério da Saúde, 29 de dezembro de 2000). Com concentrações em torno de 300-400 mg/L, o sulfato dá gosto à água e com valores acima de 600 mg/L tem efeito laxativo (Heath, 2004). As maiores concentrações de sulfato pertencem ao nível mais raso, com valores maiores do que 10 mg/L. A exceção é o poço P3Ra (o poço mais próximo à cava da raia olímpica), que apresenta valor médio de 2,3 mg/L. A amostra P2Ca, mais uma vez, mostra valores muito elevados (20-60 mg/L), principalmente nos meses de junho/04 e setembro/04 (Figura 23B). O nível intermediário (7,5 m) apresenta as menores concentrações de sulfato (médias entre 0,2 e 3,0 mg/L), em comparação com os outros dois níveis (médias de 0,7 a 34 mg/L). As amostras de chuva apresentaram concentrações médias de 1,59 mg/L, com maior valor de concentração (5,19 mg/L) no mês de setembro de 2004. A água da SABESP se mostrou mais homogênea no tempo, do que a água de chuva, e forneceu uma concentração média de 5,26 mg/L. As amostras dos níveis intermediários e mais profundos apresentaram concentrações dentro deste intervalo fornecido pelas águas da SABESP e da chuva, mas as amostras do nível mais raso (4,5 m) apresentaram concentrações mais elevadas (>10 mg/L), na maior parte do tempo (Anexo 3, Figura 23B).

O nitrato é padrão de potabilidade, sendo 10 mg/L o valor máximo permitido pela Portaria 1469 (Ministério da Saúde, 2000). A principal fonte de nitrato nas águas urbanas é o esgoto sanitário, mas também contribuem os efluentes industriais (de indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, farmacêuticas, de conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e curtumes), a água de chuva, lavando a atmosfera poluída, e os fertilizantes usados nas áreas rurais. Na USP, os valores mais altos pertencem ao poço P2Ca – 4,5 m (2,55 e 2,72 mg/L nos meses de julho e agosto, respectivamente) e P1Ra (3,35 mg/L, no mês de setembro) (Figura 23C). Os outros poços apresentam valores abaixo de 0,4 mg/L. Apesar do nível P1Ra fornecer média menor (0,58 mg/L), do que o P2Ca (0,77 mg/L), apresentou por dois meses valores maiores do que o P2Ca. O nível intermediário apresentou concentrações médias menores (0,03-0,09 mg/L), do que o mais profundo (0,05-0,08 mg/L). A concentração de nitrato nas

amostras da SABESP se mostrou pouco variável no tempo (~30%), com média igual a 0,65 mg/L. As águas de chuva apresentaram concentrações mais elevadas do que a da SABESP, com média igual a 1,25 mg/L, e maior variação. Alguns picos de concentração de nitrato nos poços se assemelham aos picos na chuva (Figura 23C). Por esse ânion é possível concluir que há maior influência da chuva do que da SABESP na composição química da água no nível mais raso.

Segundo a Portaria 1469 (Ministério da Saúde, 2000) a concentração de alumínio deve ser inferior a 0,2 mg/L. Apesar dos compostos de Al serem solúveis em $\text{pH} < 4$, ele possui baixa mobilidade (Reimann & Caritat, 1998). Suas fontes estão associadas à poeira geogênica e antropogênica e à indústria de embalagens, tratamento de esgoto, abrasivos e outros.

Cerca de 30% das amostras apresentou concentrações de Al abaixo do limite de detecção (0,01 mg/L) do equipamento. Apenas a amostra P2Ca do mês de Abril de 2004 (Figura 24A) apresentou concentração acima do padrão de potabilidade (0,2 mg/L). Na figura 24, os picos de concentração coincidem com meses de pouca chuva, mas posteriores a meses com quantidade razoável de chuva (aproximadamente 100 mm, Figura 19). O nível mais raso é o que apresenta maiores concentrações de Al, sendo o P2Ca o poço com mais altos valores (média de 0,06 mg/L). Os níveis de 7,5 m são os que apresentam as menores concentrações de Al (médias de 0,01 mg/L). Os níveis mais profundos possuem concentrações de Al semelhantes ao nível intermediário, com exceção do poço P2Ca, cujas concentrações são semelhantes àsquelas do nível mais raso do mesmo poço. O Al na água da SABESP e da chuva apresentaram concentrações médias de 0,036 e 0,025 mg/L, respectivamente. Exceto o poço P1C, todos os outros poços no nível mais raso apresentaram concentrações de Al maiores do que as da SABESP.

O padrão de potabilidade do bário é 1,0 mg/L (Portaria 1469, Ministério da Saúde, 2000). Geralmente as fontes geogênicas de Ba são mais importantes do que as antropogênicas (Reimann & Caritat, 1998). Todas as amostras da USP (área 1) apresentaram concentrações abaixo do padrão de potabilidade. As concentrações médias de Ba (0,07 a 0,23 mg/L) aumentam com a profundidade, no poço P2C, mas no P1C e no P3R, as maiores concentrações estão no nível intermediário (médias de 0,20 e 0,23 mg/L), correspondente às rochas com maiores teores de Ba (Anexo 2). O poço P1R apresenta maiores concentrações no nível mais raso. O sulfato apresentou comportamento oposto ao Ba, com menores concentrações nos níveis intermediários, indicando que o sulfato dissolvido não tinha Ba associado e que possuem origens diferentes.

O cálcio presente na água vem dos solos e rochas que contenham calcário, dolomita, gipso, ou minerais silicáticos de cálcio (feldspatos) com os quais ela interage (Heath, 2004). A mobilidade do Ca é alta em todos os ambientes (Reimann & Caritat, 1998). O cálcio (como CaCO_3) confere a dureza da água e concentrações significativas estão entre 150-200 mg/L

(Heath, 2004). Segundo a Portaria 1469 (Ministério da Saúde, 2000), águas potáveis devem ter dureza com concentrações de CaCO_3 inferiores a 500 mg/L. Segundo Reimann & Caritat (1998), a concentração de Ca em água potável está entre 15 e 25 mg/L. As maiores concentrações de Ca na área 1 estão no nível intermediário (7,5 m), com valores médios de 40-50 mg/L, na porção próxima à Raia, e 10-20 mg/L, na área próxima ao CRUSP. Mais uma vez o comportamento do P2C é diferente dos outros poços, com valores mais altos na porção mais rasa (P2Ca). O nível intermediário (7,5 m) possui valores mais baixos, do que os outros dois níveis (4,5 m e 13,5 m), nesse mesmo poço. Os maiores valores foram obtidos no mês de abril de 2004 (Figura 24B). As concentrações médias de Ca nas águas da chuva e da SABESP foram 0,441 e 5,86 mg/L, respectivamente. Todas as concentrações obtidas nas águas dos poços (3,56 a 67,91 mg/L) estão acima do valor obtido nas águas de chuva (0,25 a 0,66 mg/L), mas as concentrações de Ca dos poços mais rasos são semelhantes à da SABESP (4,8 a 6,6 mg/L), com exceção do P2C, cujas concentrações de Ca são bem mais elevadas (10 a 35 mg/L) do que as da SABESP.

Apesar de não ser tóxico o ferro atribui cor e sabor à água, por isso ele é padrão de potabilidade, com concentração limite de 0,3 mg/L (Portaria 1469; Ministério da Saúde, 2000). As principais fontes de ferro são as geogênicas (intemperismo), mas as indústrias metalúrgicas também podem disponibilizar o Fe no ambiente. A sua mobilidade é muito baixa (Reimann & Caritat, 1998). Os teores de Fe nas amostras da USP variaram de 15,82 a 32,64 mg/L e estão acima do padrão de potabilidade, com exceção da amostra P2Ca nos meses de abril, julho, agosto e setembro de 2004 (Figura 24C). Na Raia Olímpica os picos para as amostras P1R foram em maio e julho. Já para os poços P3R os picos foram em junho e agosto. Essa diferença talvez se deva ao fato do poço P3R estar depois do P1R, em relação ao fluxo de água subterrâneo, e mais próximo da Raia Olímpica. Os picos observados nas amostras do CRUSP foram em maio (P2Cb), julho (P1Ca) e junho (P2Ca). Na USP, as concentrações médias de Fe diminuem com a profundidade, menos no poço P2C, onde elas aumentam. Tanto na água da SABESP, quanto na da chuva, as concentrações de Fe foram bem menores (médias de 0,015 e 0,033 mg/L, respectivamente), do que nos poços (>5 mg/L), com exceção das amostras do poço P2Ca (4,5 m), que apresentou baixas concentrações (0,002 a 1,66 mg/L).

A principal fonte de potássio para a água subterrânea é a rocha. Ainda pode haver descargas industriais ou lixiviados agrícolas que aumentam a quantidade de potássio na água subterrânea (CETESB, internet). A mobilidade do K é baixa em todos os ambientes. As menores concentrações de K (médias de 1,5 a 2,6 mg/L) estão no nível mais raso (4,5 m), com exceção do poço P2C-4,5 (Figura 25A). O nível mais profundo (13,5 m) possui as maiores concentrações de K (5,3 a 7,1 mg/L), com exceção do poço P3R que apresenta valores médios menores (5,2 mg/L) do que no nível intermediário (6,14 mg/L). O poço P2C apresenta

comportamento contrário mais uma vez, pois suas menores concentrações de K (3,35 mg/L) estão no nível intermediário. A concentração média de K nas águas da SABESP é 2,025 mg/L, mais semelhante às concentrações dos poços mais rasos (médias de 1,46 a 2,64 mg/L), com exceção do poço P2Ca (média de 5,62 mg/L). O potássio presente na água de chuva está abaixo do limite de detecção do equipamento (<0,5 mg/L).

Assim como o cálcio, o magnésio também confere dureza à água e não há padrão de potabilidade. Segundo Reimann & Caritat (1998), a água para consumo humano não deve exceder 20 mg/L de Mg. Esse elemento possui alta mobilidade e geralmente as fontes naturais são mais importantes do que as antropogênicas. As maiores concentrações de Mg (2,4 a 5,6 mg/L) pertencem aos níveis intermediários (7,5 m) dos poços da área 1 (Figura 25B). Os níveis superiores (4,5 m) e inferiores (13,5 m) apresentaram concentrações médias semelhantes (a maioria é <2 mg/L). O poço P2C é mais uma vez uma exceção, já que apresenta as maiores concentrações no nível mais raso. Há mais Mg na água da SABESP (média = 0,881 mg/L) do que na de chuva (média = 0,093 mg/L), mas as concentrações em ambas as fontes são menores do que as medidas nas amostras dos poços (0,98 a 9,70 mg/L).

O comportamento do manganês é semelhante ao do ferro (Heath, 2004), possui baixa mobilidade nas diferentes condições do ambiente e tem tendência à formação de óxidos e hidróxidos, com mudança de pH (para condições mais básicas). Segundo Reimann & Caritat (1998), as fontes geogênicas são mais importantes do que as antropogênicas (indústria do aço, baterias, fertilizantes, pigmentos). A concentração limite para potabilidade (Portaria 1469; Ministério da Saúde, 2000) é de 0,1 mg/L. A única amostra da USP que apresenta valores abaixo do padrão de potabilidade (0,08 mg/L) é a P2Ca (abril, agosto e setembro). As maiores concentrações de Mn (médias de 0,2 a 0,9 mg/L) estão associadas ao nível intermediário de amostragem, com exceção do poço P2C, cujas maiores concentrações estão no nível mais profundo.

A concentração limite de sódio na água, para a potabilidade, é 200 mg/L (Portaria 1469, Ministério da Saúde). A única amostra que apresenta valores acima desse limite é a P2Ca (em todos os meses), com teores entre 67,47 e 520,21 mg/L. O Na é altamente móvel em todos os ambientes e sua concentração na água subterrânea pode ser do intemperismo, ou de fontes antrópicas, já que esse elemento é usado em fertilizantes, detergentes e outros (Reimann & Caritat, 1998). As maiores concentrações de Na (médias de 34 e 76 mg/L) pertencem ao nível intermediário de amostragem, com exceção ao P2C e P1C que apresentou as menores concentrações (8 e 21 mg/L) nesse nível, em relação aos outros níveis. As maiores concentrações são do poço P2Ca (4,5m). As concentrações são praticamente constantes para a maior parte dos poços (Figura 25C), porém P1Rb apresenta diminuição das concentrações no tempo e há aumento de concentração no mês de dezembro de 2004, para alguns poços no nível 4,5 e 7,5 m. As concentrações médias de Na nas águas de chuva e da SABESP são 0,13

e 2,38 mg/L, respectivamente, bem menores do que as obtidas nas amostras dos poços (2,08 a 520 mg/L). Esses valores indicam também uma outra fonte de Na para as amostras de água, que não a chuva ou o vazamento da rede de abastecimento público.

O intemperismo é o principal mecanismo que retira Sr de materiais rochosos e o adiciona ao ciclo hidrológico, na forma de íons com valência +2. Como o Sr acompanha o Ca, reações de dissolução de minerais ricos nesses elementos (calcita, diopsídio, $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$) são um dos responsáveis pela liberação do Sr para um meio aquoso (Banner, 2004). A água de chuva tem baixa concentração de estrôncio (Banner, 2004), que pode aumentar se houver emissão desse elemento no ar, conforme mencionado anteriormente. No caso estudado, o comportamento do estrôncio é similar ao do cálcio e do magnésio. As maiores concentrações de Sr (0,10 a 0,39 mg/L) pertencem ao nível intermediário na porção próxima à raia e ao nível mais profundo na porção próxima ao CRUSP (0,12 a 0,48 mg/L). No nível mais raso estão as menores concentrações de Sr (médias de 0,03 a 0,10 mg/L). As concentrações são constantes no tempo, para a maioria dos poços, com exceção dos poços P1Ra e P1Rb que diminuem de abril a outubro (Figura 26). As águas de chuva e da SABESP apresentaram concentrações médias de Sr de 0,006 e 0,043 mg/L, respectivamente. As concentrações de Sr das águas da SABESP são semelhantes às dos poços mais rasos (exceção do P2Ca), inclusive em relação à variação mensal.

Nos diagramas de *Piper* modificados (Figura 27), nota-se a maior variação de composição para as amostras dos níveis mais rasos (4,5 m), sendo que a do poço P2Ca (Figura 27) tem composição mais destoante do seu conjunto (das outras profundidades do mesmo poço), do que os outros poços. Também pode ser observado que as composições químicas dos níveis intermediário (7,5 m) e do profundo (13,5 m) são mais semelhantes entre si do que em relação ao nível mais raso. Além disso, é possível observar também como se comporta a composição da água da SABESP em relação à dos poços, que geralmente é mais semelhante aos níveis mais rasos (4,5 m), do que os mais profundos (7,5 e 13,5 m), com exceção do poço P2C-4,5 e P3R-4,5. Não foi possível acrescentar as amostras de chuva, pois o programa utilizado não plota amostras se estiver faltando um dos parâmetros utilizados e não foi medida a alcalinidade (HCO_3^-) das amostras de chuva. Esses diagramas também indicam o tipo de água (Anexo 4), que no caso da USP, geralmente são águas cálcico-sódicas bicarbonatadas, às vezes com Fe. As amostras mais superficiais geralmente apresentam um componente sulfatado ou cloretado. A composição química do término do ano de coleta (Abril 2005), é semelhante à do início da campanha de amostragem (abril 2004), com exceção do poço P1Rc.

Nas matrizes de correlação de *Pearson* (Figura 28A, B, C), sem considerar o poço P2C, pode-se observar que no nível mais raso (4,5 m) há menos correlações significativas (>80%), do que nos outros dois níveis. No nível mais raso, o Ca apresentou correlação positiva (>80%)

com o Mn e Sr. Já o sulfato apresentou correlação negativa de -80% com o brometo. No nível intermediário, o Sr apresentou correlação positiva (>80%) com mais íons, como o F, Ca, K, Mn e Mg. O sulfato por sua vez se correlacionou com o Na e cloreto. No nível mais profundo o Sr não é mais correlacionado ao Ca e F⁻, mas continua ao Mg e Mn. O sulfato apresentou correlação negativa com o cloreto, brometo e bário, e positiva com o Ca.

Uma vez que as principais fontes de recarga dessas águas subterrâneas envolvem tanto a chuva, quanto os vazamentos da rede de abastecimento (SABESP) e da rede de esgoto, foi elaborado um gráfico (Figura 29), com o intuito de identificar os poços com maior ou menor influência de cada fonte. De acordo com os dados obtidos junto a SABESP, dos efluentes analisados nas estações de tratamento de esgoto de cada área, observou-se a alta concentração de sulfato nas amostras. Foram considerados parâmetros indicativos da presença de esgoto, o sulfato, o nitrato, o cloreto e o amônio. No caso das águas da rede de abastecimento não há parâmetro indicativo específico da mesma. O flúor presente na água de abastecimento também pode estar presente no esgoto, uma vez que água é a mesma do abastecimento. A dificuldade aqui encontrada é que nem todas as amostras de esgoto tiveram os mesmos parâmetros analisados que das amostras de água dos poços, da chuva e da SABESP.

Na figura 29, a abcissa corresponde a um somatório de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e NH_4^+) em miliequivalente por litro e a ordenada a um somatório de ânions (NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-}). É possível observar que o espalhamento na ordenada está relacionado à composição do efluente, que poderia ser muito maior se houvesse análises de cloreto e fluoreto. Como também não há análises de todos os cátions que entram nessa soma, para o efluente, não pode ser considerado que o mesmo não é responsável pelo espalhamento no eixo x, seu grupo de dados fica limitado às concentrações de ferro e amônio. Ou seja, se houvesse análises de Na, K, Ca ou Mg nas amostras do efluente, seus pontos no diagrama da Figura 29 seriam deslocados para a direita. Tanto a água da SABESP, quanto a da chuva, possuem composições semelhantes, mas diferentes das águas dos poços. Alguns parâmetros indicaram maior semelhança das águas dos poços com a chuva e outros com a SABESP. As amostras dos níveis raso (4,5 m) e profundo (13,5 m) são mais semelhantes entre si, enquanto as amostras do nível intermediário (7,5 m) são destoantes do conjunto. No diagrama da Figura 29, as amostras do nível mais profundo são as mais distantes das amostras de esgoto, em especial as do poço P3R-13,5, que segundo Viviani-Lima (2007) representaria o *background* da área, por ser o poço com menor contribuição antrópica.

Figura 22– Variações temporais de pH (A), alcalinidade (B) e teores de F^- (mg/L) (C) das amostras de água da área 1 (USP). *Dado de Leal *et al.* (2004)

Figura 23– Variações temporais de Cl⁻ (A), SO₄⁻² (B) e NO₃⁻ (C) das amostras de água da área 1 (USP) (concentrações em mg/L).

Figura 24– Variações temporais de Al (A), Ca (B) e Fe (C) das amostras de água da área 1 (USP) (concentrações em mg/L).

Figura 26– Variações temporais de Sr das amostras de água da área 1 (concentrações em mg/L).

Figura 27 – Diagramas de *Piper* modificados para as amostras da área 1. Em vermelho estão os níveis mais rasos (4,5 m), em azul os intermediários (7,5 m) e em verde os mais profundos (13,5 m).

A 4,5	F	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Sr	NH ₄ ⁺	pH
F	1.00	-0.28	-0.50	0.24	-0.12	0.34	0.37	-0.04	0.07	-0.17	0.24	-0.07	-0.16	0.12	-0.06	0.39	0.02
Cl ⁻		1.00	0.51	0.03	0.25	-0.42	-0.33	0.41	0.54	0.13	0.15	-0.06	0.35	0.63	0.68	-0.02	0.20
Br ⁻			1.00	-0.03	0.11	-0.80	-0.46	0.24	0.03	-0.31	-0.07	-0.03	-0.02	0.03	0.28	-0.39	-0.07
NO ₃ ⁻				1.00	-0.06	-0.05	0.11	0.08	0.03	-0.38	0.30	0.05	-0.09	0.23	0.04	0.35	0.06
HPO ₄ ²⁻					1.00	-0.08	-0.26	0.03	0.26	0.08	-0.05	0.13	0.26	0.12	0.23	0.02	-0.05
SO ₄ ²⁻						1.00	0.39	0.05	0.20	0.23	0.09	0.30	0.27	0.04	0.04	0.34	0.20
Al							1.00	-0.17	-0.07	-0.02	0.12	0.20	-0.19	0.17	-0.07	0.61	0.33
Ba								1.00	0.49	0.23	0.41	0.24	0.35	0.35	0.60	-0.01	0.23
Ca									1.00	-0.02	-0.10	0.44	0.87	0.47	0.91	0.21	0.30
Fe										1.00	0.14	-0.13	0.05	0.02	0.03	-0.13	0.10
K											1.00	0.12	-0.37	0.46	0.04	0.50	0.01
Mg												1.00	0.44	0.03	0.44	0.44	0.12
Mn													1.00	0.10	0.79	-0.11	0.16
Na														1.00	0.44	0.59	0.41
Sr															1.00	0.13	0.31
NH ₄ ⁺																1.00	0.25
pH																	1.00

B 7,5	F	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Sr	NH ₄ ⁺	pH
F	1.00	0.28	0.09	0.33	0.15	0.30	0.32	0.08	0.91	-0.08	0.82	0.77	0.79	0.48	0.89	-0.73	0.77
Cl ⁻		1.00	0.87	-0.17	-0.20	0.82	0.10	-0.51	0.30	-0.56	-0.03	-0.19	0.00	0.62	-0.02	-0.11	0.15
Br ⁻			1.00	-0.21	-0.13	0.78	-0.07	-0.68	0.23	-0.76	-0.30	-0.45	-0.28	0.71	-0.25	-0.27	0.13
NO ₃ ⁻				1.00	0.05	-0.08	-0.05	0.17	0.31	0.11	0.34	0.33	0.31	-0.02	0.32	-0.33	0.23
HPO ₄ ²⁻					1.00	-0.11	-0.11	0.26	0.15	0.12	0.13	0.15	0.03	0.00	0.15	-0.20	0.15
SO ₄ ²⁻						1.00	-0.02	-0.57	0.42	-0.70	-0.13	-0.25	-0.11	0.89	-0.01	-0.35	0.31
Al							1.00	-0.03	0.18	0.25	0.20	0.29	0.35	-0.04	0.25	0.19	0.02
Ba								1.00	-0.08	0.82	0.48	0.55	0.24	-0.57	0.40	0.21	0.03
Ca									1.00	-0.29	0.72	0.65	0.71	0.65	0.83	-0.85	0.86
Fe										1.00	0.30	0.42	0.19	-0.73	0.21	0.51	-0.24
K											1.00	0.98	0.93	0.00	0.97	-0.46	0.62
Mg												1.00	0.93	-0.11	0.95	-0.43	0.56
Mn													1.00	0.01	0.91	-0.44	0.55
Na														1.00	0.17	-0.71	0.59
Sr															1.00	-0.60	0.71
NH ₄ ⁺																1.00	-0.78
pH																	1.00

C 13,5	F	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Sr	NH ₄ ⁺	pH
F	1.00	-0.35	-0.31	-0.05	0.24	0.17	0.08	-0.40	0.05	0.08	-0.02	-0.35	-0.41	0.01	-0.40	-0.36	0.14
Cl ⁻		1.00	0.92	0.01	0.10	-0.85	-0.21	0.96	-0.59	0.42	-0.43	0.92	0.67	0.07	0.74	0.45	-0.64
Br ⁻			1.00	-0.06	0.16	-0.95	-0.15	0.89	-0.66	0.40	-0.67	0.86	0.48	-0.01	0.61	0.47	-0.62
NO ₃ ⁻				1.00	0.29	0.06	0.20	0.01	0.00	-0.05	0.14	-0.01	0.09	-0.01	0.00	-0.18	-0.11
HPO ₄ ²⁻					1.00	-0.18	-0.06	0.09	-0.18	0.08	-0.20	0.16	0.04	-0.07	0.05	-0.05	-0.12
SO ₄ ²⁻						1.00	0.12	-0.80	0.81	-0.44	0.72	-0.73	-0.31	0.21	-0.42	-0.32	0.68
Al							1.00	-0.29	0.00	-0.23	-0.17	-0.34	-0.39	-0.04	-0.42	-0.35	0.15
Ba								1.00	-0.47	0.40	-0.39	0.96	0.78	0.14	0.85	0.48	-0.60
Ca									1.00	-0.27	0.63	-0.38	0.03	0.52	0.05	-0.11	0.58
Fe										1.00	-0.35	0.35	0.20	-0.08	0.29	0.12	-0.22
K											1.00	-0.33	0.11	0.26	-0.05	-0.21	0.45
Mg												1.00	0.77	0.32	0.86	0.52	-0.50
Mn													1.00	0.26	0.92	0.31	-0.29
Na														1.00	0.44	0.20	0.21
Sr															1.00	0.53	-0.34
NH ₄ ⁺																1.00	-0.03
pH																	1.00

Figura 28– Matrizes de correlação de *Pearson*, para as análises químicas das amostras de água dos poços, de acordo com a profundidade de amostragem, sem considerar o poço P2C. Matriz A corresponde ao nível de 4,5 m, a B ao de 7,5 m e a C ao de 13,5 m.

Figura 29– Diagrama de cátions e ânions (meq/L) para avaliação de influência das possíveis fontes de recarga. A composição química das amostras de efluente (ESGUSP) representa um valor mínimo, já que não há análises de todos os íons utilizados na somatória.

É evidente a alta contaminação dos poços mais rasos, em especial a do poço P2C-4,5, por, principalmente, cloreto e sulfato, o que indica vazamento da rede de esgoto na área. Essa mesma amostra apresentou altas concentrações, de todos os ânions analisados (além desses dois mencionados anteriormente) e dos cátions Na e Ca, o que provavelmente indica que esses outros elementos também fazem parte da fonte contaminante. Dos três níveis de amostragem (4,5 m, 7,5 m e 13,5 m), o intermediário (7,5m) apresenta comportamento geoquímico diferente dos demais, nele há aumento das concentrações de fluoreto, cloreto, brometo, bário, cálcio, magnésio, manganês e sódio, enquanto que os íons sulfato, nitrato, alumínio, ferro e potássio diminuem. Essa diferença está relacionada com a geologia e será explorada adiante. No poço P2C esse comportamento não ocorre devido à grande concentração de contaminantes no nível mais raso (por maior sua proximidade da fonte de contaminação) e sua diluição para o nível intermediário. Os poços menos impactados são os mais profundos, em especial o P3Rc, que está mais próximo à Raia Olímpica e mais distante da fonte da contaminação. Esse padrão está de acordo com o observado por Viviani-Lima (2007), que caracterizou a diminuição dos contaminantes na direção do fluxo de água subterrânea, do P2C para a Raia Olímpica.

Área 2 (Vila Eutália)

Como mencionado anteriormente, foram analisadas 302 amostras de água dos poços, 9 da SABESP e 9 de chuva (Anexo 3).

O pH das amostras teve valor máximo de 7,9 (07-SBVE) e mínimo de 4,6 (07-P9Va), com valor médio igual a 6,2 (Anexo 3). Não houve muita variação mensal (Figura 30A) nos valores mensais de pH (6-18 %), com exceção de algumas amostras que chegam a 20-30 %, como P1V-13,5, P2V-12, P5V-8,7, P6V-4, P7V-6, P7V-15, P8V-7,5 e P10V-15. O pH geralmente aumenta com a profundidade, com exceção dos poços P6V e P10V, que apresentaram maiores valores de pH no nível mais raso. As amostras do poço P9V foram as que apresentaram pH mais semelhante ao intervalo esperado para águas de chuva (entre 4,5 e 5,1). As amostras com variação mensal de pH mais semelhante à da SABESP são as do poço P2V. O poço P4V apresentou um aumento de pH no mês de novembro de 2004, sem correlação aparente com a variação da SABESP, ou da chuva, pelos outros parâmetros analisados. Não há acompanhamento desse aumento de pH pela mesma variação de alcalinidade, portanto pode ter havido problema na leitura de pH, dessas amostras. A amostra P1V-13,5 apresentou um aumento de pH no mês de fevereiro/2005, quando houve uma enchente do Córrego Aricanduva na região, que cobriu esse poço. O poço P5V-8,7 também teve aumento de pH nesse mês. As duas amostras pertencem à mesma unidade sedimentar (Anexo 1).

A maioria dos poços apresentaram valores positivos de Eh, com valor máximo de 508 mV (P4V-15) (Anexo 3). Os únicos poços que apresentaram valores negativos foram o P9V-9 (-3 mV) e o P10V-15 (-5 a -56 mV), principalmente nos meses mais chuvosos.

A condutividade elétrica (CE) variou de 17 a 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com os maiores valores pertencentes ao poço P2V-12 (Anexo 3). Os poços P2V-7,5 e P3V-6 também apresentaram altos valores de CE. Os menores valores pertencem ao poço P4V-15, o único dentro do padrão de potabilidade para CE ($<100\mu\text{S}/\text{cm}$). Na VE, apenas o poço P7V apresenta diminuição da CE com a profundidade, o P1V e o P8V apresentam valores maiores no nível intermediário e os outros apresentam aumento da CE com a profundidade. Os meses de maior precipitação (novembro/2004 a março/2005) correspondem aos valores mais baixos de CE, por provável diluição da concentração de íons.

As concentrações de HCO_3^- variaram de 0,79 mg/L (P9V-4,5) a 459,13 mg/L (P7V-15). A alcalinidade aumenta com a profundidade nos poços P2V, P7V e P9V (poços com maior índice de contaminação); nos outros poços a relação é contrária (Figura 30B).

As águas da SABESP apresentaram concentrações de fluoreto em torno de 0,66 mg/L, enquanto as águas da chuva apresentaram valores médios de 0,08 e 0,11 mg/L, para os períodos úmido e seco, respectivamente. A maioria dos poços apresenta valores mais semelhantes aos da chuva, enquanto que os poços P2V-12, P2V-7,5, P3V-15 e P7V-15 apresentaram valores mais semelhantes aos da SABESP (Figura 30C, Anexo 3). Isso pode ser apenas coincidência, uma vez que não são poços rasos ($<5\text{ m}$) e estão mais distantes da rede de abastecimento (até 4 m), do que seus níveis mais rasos, que não apresentaram valores

semelhantes ao da SABESP. Com relação à profundidade, o nível intermediário do P1V apresenta as maiores concentrações desse poço (de 0,15 a 0,39 mg/L), enquanto o nível intermediário do P8V as menores (0,01 a 0,08 mg/L). Os poços P2V, P3V, P6V e P10V são os que apresentam as maiores concentrações no nível mais profundo, enquanto os poços P4V, P7V e P9V apresentam as maiores concentrações no nível mais raso (Anexo 3). Todas as análises mostraram valores abaixo do padrão de potabilidade (1,5 mg/L).

As maiores concentrações de cloreto das amostras estudadas são dos poços P1V no nível intermediário e profundo (9 e 13,5m), com valores de 40-60 mg/L de cloreto, P2V, também nos níveis intermediário e profundo (7,5 e 12 m), variando de 40 a 100 mg/L, e o P9V-9 com teores em torno de 40 mg/L (Figura 31A, Anexo 3). Porém todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do padrão de potabilidade (250 mg/L). O P8V-15 e o P4V-15 apresentam valores (<3,0 mg/L) abaixo dos determinados em amostras da SABESP (em torno de 5 mg/L), mas semelhantes aos da chuva (1 mg/L). Para o cloreto deve haver outra fonte que não a chuva e a SABESP, provavelmente esgoto. Os poços com maior concentração de cloreto também são os com maior número de depressões e picos no gráfico apresentado (Figura 31A), o que corrobora a idéia de uma terceira fonte de composição bastante variável, como o esgoto. Nos poços P1V e P8V as maiores concentrações (médias de 15 e 58 mg/L, respectivamente) estão no nível intermediário (9 e 12 m, respectivamente), já nos poços P2V, P9V e P10V, as concentrações aumentam com a profundidade, mas nos outros poços ela diminui, ou seja, o nível mais raso é o mais rico em cloreto, na maioria dos poços.

As concentrações médias mais elevadas de brometo são dos poços P1V-9 (0,17 mg/L), P1V-13,5 (0,13 mg/L), P2V-12 (0,18 mg/L) e P3V-15 (0,11 mg/L), com alguns valores acima de 0,30 mg/L (Anexo 3). As águas da SABESP e chuva apresentaram valores semelhantes, com médias de 0,014 e 0,009-0,011 mg/L (úmido e seco), respectivamente. Uma vez que há concentrações acima dos valores (>10 mg/L) obtidos nessas duas possíveis fontes, uma terceira fonte de contaminação é necessária para explicar a presença desse brometo, ao contrário da área 1, onde o brometo não está relacionado à contaminação.

As amostras, com os maiores valores (>10 mg/L) de sulfato são P5V-8,7, P9V-4,5, P2V-7,5 e P2V-12, sendo que os maiores teores (12-32 mg/L) pertencem à P5V-8,7 (Figura 31B, Anexo 3). Porém todas são menores do que 250 mg/L (padrão de potabilidade). As menores concentrações (0,4 mg/L) são as do poço P4V, nos dois níveis. As amostras de água da SABESP apresentaram concentração média de sulfato de 5,16 mg/L e as da chuva 3,5 e 4,0 mg/L, para estação úmida e seca, respectivamente. O esgoto analisado na ETE Parque Novo Mundo apresentou concentração média de 32 mg/L de sulfato, semelhante aos valores da amostra P5V-8,7. Só os poços P2V e P7V apresentam concentrações médias de sulfato maiores nos níveis mais profundos, do que nos rasos. O P8V apresentou as menores

concentrações no nível intermediário, enquanto todos os outros apresentaram menores concentrações no nível mais profundo e maiores no nível mais raso.

Vários níveis de diversos poços apresentaram valores acima de 10 mg/L, o padrão de potabilidade para nitrato (Anexo 3). Apenas os poços P1V, P2V-12, P3V-15, P4V-15, P7V-15, P8V-12, P8V-15, P9V-9 e P10V-15 apresentaram concentrações menores do que o padrão de potabilidade em todos os meses de coleta (Figura 31C). A água da SABESP apresentou valores entre 1,2 e 0,5 mg/L, enquanto as concentrações na chuva, apesar de concentração média de 2,87 mg/L, chegaram a 7,7 mg/L nos meses de setembro e outubro de 2004. Normalmente as concentrações de íons aumentam nas primeiras chuvas após períodos de estiagem, porque elas trazem o material acumulado na atmosfera durante esse período. Na área 1 esses altos valores (7 mg/L) de nitrato na chuva não foram observados. O nitrato apresentou maiores concentrações nos níveis mais rasos, em todos os poços da área 2.

Um número significativo (38%) de amostras apresentou concentrações de Al abaixo do limite de detecção (0,01mg/L) do equipamento (Anexo 3). Algumas amostras apresentaram concentrações acima do padrão de potabilidade (0,2 mg/L) (Figura 32A), como P1V-3 (mês de julho/2004), P1V-9 (mês de novembro/2004), P2V-12 (mês de julho/2004), P4V-7,5 (de janeiro a março de 2005), P8V-15 (mês de junho/2004) e quase todas as amostras do poço P9Va (com concentrações aumentando no período da chuva; coletas de setembro e outubro). Comparando os diferentes níveis de amostragem e as maiores médias de concentração de Al, os poços P1V, P4V, P7V, P9V e P10V apresentaram maiores valores nos níveis mais rasos do que nos profundos, enquanto os poços P6V e P8V o contrário (Anexo 3). O poço P3V apresentou valores muito semelhantes (médias de 0,01 mg/L) nos dois níveis amostrados e o P2V forneceu menores concentrações no nível intermediário (<0,017 mg/L).

As concentrações de Ba variaram de 0,03 a 1,84 mg/L, com as maiores concentrações pertencentes ao poço P2V-12 e os menores ao P4V-15 (Anexo 3). Todos os níveis do P2V e poço P1V-13,5 apresentaram concentrações de bário superiores ao padrão de potabilidade (1,0 mg/L) em praticamente todos os meses de coleta, com exceção de setembro e outubro, para as amostras do P1V-13,5 (Anexo 3). As concentrações de bário aumentam com a profundidade em quase todos os poços, com exceção do P4V e P9V. As chuvas forneceram concentrações entre 0,010 e 0,014 mg/L, enquanto as águas da SABESP apresentaram valores 4 vezes maiores (0,04-0,05 mg/L).

As concentrações de cálcio variaram de 0,34 a 109 mg/L, com valores máximos pertencentes ao poço P6V-4 e os mínimos ao P4V-15 (Figura 32B, Anexo 3). As concentrações médias de cálcio geralmente diminuem com a profundidade, com exceção dos poços P1V e P2V nos quais as concentrações são maiores no nível mais raso. As concentrações médias de cálcio na água da chuva são 0,66 mg/L (período úmido) e 0,89 mg/L (período seco), enquanto a concentração na água da SABESP apresentou média de 0,02 mg/L.

As maiores concentrações de ferro pertencem ao poço P9V-9 (6-12 mg/L), mas há menos ferro na água da área 2, do que na área 1 (Anexo 3). O poço P1V em todos os níveis apresentou valores de 1 a 4 mg/L, o poço P3V-15 apresentou alguns picos próximos de 4 mg/L e o poço P10V-15 de ca. 2 mg/L (Figura 32C). Além desses poços, alguns ainda apresentaram valores acima do padrão de potabilidade (0,3 mg/L), como a amostra 05-P6V-18m (0,46 mg/L) e P8V-12 (0,3-0,5 mg/L). Todos os outros poços apresentaram teores de Fe menores que 0,3 mg/L. A maioria dos poços (P1V, P3V, P4V, P6V, P7V, P9V e P10V) apresenta maiores concentrações de ferro no nível mais profundo. Os poços P2V e P8V apresentam maiores concentrações no nível intermediário. A água da chuva apresentou valores médios (período seco e úmido), em torno de 0,2 mg/L. As amostras da SABESP não continham ferro suficiente para ser detectado pelo equipamento.

As concentrações de potássio variaram de 24,5 a 1,4 mg/L, com os maiores valores nos poços P3V-15 e P10V-7,5 (Figura 33A, Anexo 3), que possuem as mesmas unidades geológicas (Anexo 1). As menores concentrações pertencem aos poços P4V-15 (média = 2,61 mg/L), P7V-6 (média = 2,39 mg/L) e P9V-9 (média = 2,37 mg/L). O teor médio de K na água da SABESP na Vila Eutália foi de 2 mg/L, enquanto nas amostras de água de chuva os teores estavam abaixo do limite de detecção do equipamento. Todos os poços possuem valores acima do valor determinado nas amostras da SABESP. Os poços P1V, P2V, P3V, P6V e P7V apresentaram aumento da concentração de potássio com o aumento da profundidade. Já os poços P4V, P9V e P10V tiveram maiores concentrações nos níveis mais rasos. O poço P8V teve as maiores concentrações no nível intermediário.

Os teores de magnésio variaram de 0,099 a 29,97 mg/L, com os maiores valores pertencentes aos poços P2V-12, P2V-7,5 e P3V-15 (Figura 33B, Anexo 3) e os menores ao poço P4V-15. O valor médio de Mg encontrado para a água da SABESP da Vila Eutália foi 0,8 mg/L. Sete poços apresentam um padrão de aumento da concentração com o aumento da profundidade (P1V, P2V, P3V, P6V, P7V, P8V e P9V). Dois poços (P4V e P9V) têm diminuição da concentração com a profundidade. As amostras de água de chuva apresentaram concentrações médias de 0,13 mg/L (período úmido) e 0,21 mg/L (período seco). Todas as amostras apresentaram concentrações de Mg acima dos valores fornecidos pelas amostras de água da SABESP e de chuva.

As concentrações de manganês variaram entre 0,005 (P6V-4 em novembro de 2004) e 2,16 mg/L (P3V-15 em fevereiro de 2004) (Anexo 3). Algumas amostras apresentam teores menores do que o padrão de potabilidade (0,1 mg/L), como a P4V-15 (todos os meses), P8V-7,5 (abril, junho e agosto), P8V-12 (a partir de junho), P9V-4,5 e P9V-9 (todos os meses). Todas as outras amostras apresentaram teores de Mn acima do padrão de potabilidade. A concentração de Mn nas águas da SABESP é menor do que o limite de detecção do aparelho (0,01 mg/L) e as amostras de água de chuva apresentaram teores médios de 0,012 e 0,015

mg/L, para os meses mais úmidos e os mais secos, respectivamente. As análises de esgoto fornecidas pela SABESP, indicaram concentração média de 0,084 mg/L. Os poços P1V, P2V, P3V, P6V e P7V apresentam aumento de concentração de Mn com o aumento de profundidade e os poços P4V, P8V, P9V e P10V, apresentam diminuição da concentração.

Os teores de sódio (Figura 33C e Anexo 3) atingiram valores de 172 mg/L nas amostras do poço P1V-9 (média de 90 mg/L) e 160 mg/L nas amostras do poço P7V-15 (média de 70 mg/L). As amostras dos poços P2V-7,5 e P2V-12 apresentaram concentrações médias maiores do que 50 mg/L. Nenhum poço apresentou concentrações maiores do que o limite da potabilidade. A água da SABESP apresentou valor médio de 2,3 mg/L e as águas da chuva apresentaram concentrações médias de 0,092 mg/L, para o período chuvoso, e 0,501 mg/L, para o período seco. O poço P7V-15 apresenta também essa diminuição de concentração do período seco para o úmido, mostrando correlação com o volume de chuva, que deve ter diluído as concentrações no período úmido. Nos poços P3V, P4V, P6V, P8V e P10V as concentrações diminuem com a profundidade, nos poços P2V e P7V elas aumentam, no P1V são maiores no nível intermediário e no P9V a média se mantém constante nos dois níveis.

Os valores máximos de Sr encontrados foram do poço P2V (0,768 mg/L) e os mínimos do poço P4Vb (0,008 mg/L) (Figura 34). As maiores concentrações são das amostras do poço P2Va (média de 0,61 mg/L) e P2Vc (média de 0,74 mg/L). As amostras da SABESP da Vila Eutália apresentaram concentração média de Sr de 0,051 mg/L. As amostras de chuva, no período úmido, forneceram médias semelhantes (0,054 mg/L) à da SABESP e maiores do que no período seco (0,030 mg/L). Os poços P1V, P2V, P3V e P8V apresentam concentrações médias aumentando com a profundidade. Já os poços P4V, P6V, P7V, P9V e P10V apresentam concentrações diminuindo com a profundidade.

Na Vila Eutália o comportamento das concentrações iônicas é mais complexo, do que na USP, com menor relação com a geologia, ou profundidade, e maior com a contaminação. Geralmente a composição química das águas no término do ano de coleta é semelhante à inicial, com exceção de alguns poços, como P1Vb, P4Va, P4Vb, P8Va, P9Va, P9Vb e P10Va. De maneira geral, as águas da área 2 são do tipo sódico-cálcicas bicarbonatadas-cloretadas (Anexo 4), algumas apresentam Mg, outras nitrato e outras potássio. Com relação à geologia (Anexo 1), as águas da unidade 1 são cálcico-sódicas bicarbonatadas. A unidade 2 apresentou dois tipos de água, as sódico-cálcicas bicarbonatadas-cloretadas, às vezes com magnésio (P8V-12), para os poços menos contaminados, e as sódico-cálcicas nitratadas-cloretadas, às vezes com ferro, para os poços mais impactados (P2V-3 e P9V). A unidade 3 é semelhante à 5, em termos de composição da água subterrânea, são Ca-Na-Mg-HCO₃-Cl, mas a unidade 3 apresenta K em algumas amostras e a unidade 5 nitrato para as mais contaminadas (P5Vb). A unidade 4 corresponde a águas Na-Ca-Cl-HCO₃-NO₃.

Os diagramas de *piper* modificados, apresentados nas Figuras 35 e 36, mostram a distribuição da composição química das águas estudadas e é possível observar que as amostras mais contaminadas se agrupam do lado direito do losango central, como nas amostras de todos os níveis dos poços P2V e P9V e na amostra mais rasa do P4V. O agrupamento das amostras não está relacionado à unidade geológica em que está inserida, uma vez que amostras da unidade 5 ora são projetadas no lado esquerdo do losango (P1V, P2V, P3V e P5V) e ora do lado direito (P10V). O mesmo ocorre com amostras da unidade 2. Nesses diagramas também é possível observar a semelhança de composição química das águas da SABESP com algumas amostras (P1Va e b e P10Va).

Na figura 37, pode-se observar que o espalhamento das amostras é muito maior do que aquele obtido nas amostras da área 1, e que as concentrações dos elementos nas amostras são muito influenciadas pelas concentrações do efluente (amarelo claro). Os únicos grupos com concentrações menores do que as do efluente (subestimado pela falta de alguns parâmetros, como mencionado anteriormente, para a Figura 29) são da chuva, da SABESP e do poço P4V-15. As concentrações mais homogêneas pertencem também ao poço P4V-15, além de serem as mais próximas das concentrações das águas da chuva e da SABESP. O poço P4V-15 é o que possui menores concentrações de contaminantes, portanto, o pico de aumento do pH no mês de novembro de 2004, não deve estar relacionado ao aporte de solução proveniente de vazamento da rede de esgoto ou da SABESP. O poço P4V-15 pode ser considerado o *background* da área, como já indicado por Viviani-Lima (2007).

Figura 30– Variações temporais de pH (A), alcalinidade (mg/L) (B) e F^- (mg/L) (C) das amostras de água da área 2. *Dado de Leal *et al.* (2004)

Figura 31– Variações temporais de Cl^- (A), SO_4^{2-} (B) e NO_3^- (C) das amostras de água da área 2 (concentrações em mg/L).

Figura 32– Variações temporais de Al (A), Ca (B) e Fe (C) das amostras de água da área 2 (concentrações em mg/L).

Figura 33– Variações temporais de K (A), Mg (B) e Na (C) das amostras de água da área 2 (concentrações em mg/L).

Figura 34– Variações temporais de Sr das amostras de água da área 2 (concentrações em mg/L).

Figura 35 – Diagramas de *Piper* modificados para as amostras da área 2, poços P1V a P5V.

Figura 36 – Diagramas de *Piper* modificados para as amostras da área 2, poços P6V a P10V.

Figura 37– Diagrama de cátions e ânions (meq/L) para avaliação de influência das possíveis fontes de recarga. O termo unidade refere-se à unidade geológica que está inserido o filtro do poço estudado. A composição química das amostras de efluente (ESGVE) representa um valor mínimo, já que não há análises de todos os íons utilizados na somatória.

4.2. ISÓTOPOS ESTÁVEIS ($\delta^{18}\text{O}$ e δD)

No Anexo 5 são apresentados os dados isotópicos de hidrogênio e oxigênio obtidos nas amostras de água dos poços da USP (137 análises) e da VE (218 análises), dos poços profundos (14 análises), da SABESP (10 análises) e da chuva mensal (34 análises), nas duas áreas de estudo. Alguns resultados foram apresentados anteriormente por Dias (2005) e Viviani-Lima (2007).

Área 1

Foram realizadas 18 análises isotópicas de H e O em amostras de água de chuva para a área 1, que geraram uma reta meteórica local (Figura 38, equação: $\delta \text{D} = 8,7\delta^{18}\text{O} + 10,3$), semelhante à reta obtida por Dias (2005), para a Cidade de São Paulo, conforme apresentado na Tabela 3 e também de acordo com a reta definida por Viviani-Lima (2007). Os meses que definem os períodos seco e úmido das duas áreas são os mesmos apresentados no item 4.1.2.

Segundo Vuille *et al.* (2003), as assinaturas isotópicas da chuva, em regiões tropicais (ao norte da latitude 20°S), são influenciadas principalmente pela quantidade de chuva, havendo empobrecimento de isótopos pesados, com o aumento da quantidade de chuva. A correlação entre a precipitação e os valores de $\delta^{18}\text{O}$, para as amostras de chuva da área 1 (Figura 39) é de 0,59, indicando uma certa correlação, embora não excelente ($>0,85$). Isso

implica na existência de outros fatores, para formação de chuvas na Cidade de São Paulo, além do efeito quantidade, que podem ser: variação de temperatura e/ou contribuição de diferentes fontes de umidade (Vuille *et al.*, 2003). Apesar de em áreas tropicais o período mais chuvoso estar ligado ao de maior temperatura (Vuille *et al.*, 2003), os dados isotópicos obtidos não apresentaram correlação com a temperatura, ou seja, o aumento de temperatura não é o responsável pelos valores mais empobrecidos de $\delta^{18}\text{O}$. Portanto, além do efeito quantidade, outra explicação para esse comportamento isotópico seria a diversidade na fonte das massas de ar (umidade). Os efeitos de continentalidade e altitude não se aplicam aqui, já que as amostras foram coletadas sempre nos mesmos pontos, a não ser em relação ao caminho percorrido pela massa de ar.

Cruz *et al.* (2005) observaram que o efeito quantidade predomina na geração da composição isotópica de chuva no Rio de Janeiro ($\sim 23^\circ\text{S}$), com correlação de aproximadamente 0,90, entre quantidade de chuva e valores de $\delta^{18}\text{O}$. Porém em regiões subtropicais, como Porto Alegre e Buenos Aires (com correlações $<0,1$), a variação isotópica é mais influenciada pela migração das massas de ar de diferentes origens. Segundo os mesmos autores, a chuva que ocorre em Porto Alegre, por exemplo, sofre mudanças sazonais, porque no inverno e início da primavera, recebe maior contribuição de umidade mais enriquecida em isótopos pesados, vinda do Atlântico e no restante do ano a umidade vem na bacia Amazônica, que se torna cada vez mais empobrecida, conforme migra para o sul.

É possível perceber a diferença entre as chuvas do período úmido (verão) e do seco (inverno), já que no período úmido as amostras são mais empobrecidas em isótopos pesados, do que no seco (figura 40).

Observando a variação mensal de $\delta^{18}\text{O}$ nas amostras de chuva em relação à quantidade de chuva em mm (Figura 40), percebe-se que na maioria dos meses há correlação entre aumento de chuva e empobrecimento de isótopos pesados, porém nos meses de fevereiro/04, abril/04, junho/04 e dezembro/04 esse padrão não é identificado. Comparando as correlações obtidas por Cruz *et al.* (2005), para Rio de Janeiro (> 0.85) e Porto Alegre (<0.1), com a de São Paulo (0,59) e diante dos dados apresentados aqui percebe-se que a cidade de São Paulo apresenta uma chuva com comportamento isotópico intermediário entre as chuvas do Rio de Janeiro e as de Porto Alegre, com influência tanto do efeito quantidade, quanto das diferentes origens de massas de ar durante o ano.

Na área 1, as amostras coletadas no período úmido e seco geraram retas meteóricas com inclinações semelhantes às das retas global e local (Figura 41). Uma menor inclinação da reta meteórica em relação à global, pode indicar evaporação secundária, o que não é esperado em períodos de maior precipitação, por causa da presença de mais umidade no ar (Clark & Fritz, 1997), nem em locais de temperaturas amenas, como São Paulo.

As massas de ar que se formam sobre os oceanos possuem valores de excesso de deutério de ca. 10 ‰, que permanecem inalterados conforme a massa de ar é deslocada para o interior dos continentes, se não houver impactos secundários, como evaporação de corpos de água superficiais, que retornam umidade para o ar (Harvey & Welker, 2000; Gat *et al.*, 2000). Na área 1 o excesso de deutério no período úmido é em média 6,7 ‰, enquanto no seco é 10,5‰. Esses valores (10,5 ‰) confirmam também a fonte oceânica para a umidade geradora de chuva nos meses de inverno (seca) e as evaporações secundárias no verão (úmido).

Como a chuva tem origens diferentes, nos períodos seco e úmidos, as médias (isótopos estáveis) utilizadas nos cálculos e nos gráficos foram ponderadas pela quantidade de chuva de cada período, fornecendo os seguintes valores para o período seco: $\delta^{18}\text{O} = -3,6 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -19,0 \text{ ‰}$; e para o período úmido: $\delta^{18}\text{O} = -6,0 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -41,3 \text{ ‰}$. A média para o período úmido é semelhante à média ponderada para as chuvas maiores do que 100 mm ($\delta^{18}\text{O} = -6,0 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -41,8 \text{ ‰}$). A água da SABESP na USP apresentou valores médios de: $\delta^{18}\text{O} = -5,0 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -38,4 \text{ ‰}$.

Analisando a distribuição de os valores de deltas para cada amostra de água dos poços, ao longo do ano de amostragem, calculou-se a diferença entre o valor máximo e mínimo de cada nível amostrado. Os valores de δD apresentaram variação máxima de 19,6 ‰ e mínima de 2,2 ‰, enquanto o $\delta^{18}\text{O}$ de 2,0 ‰ e 0,3 ‰. As maiores variações de δD e $\delta^{18}\text{O}$ foram observadas nos poços mais rasos, em especial no poço P2C-4,5 que apresenta maiores índices de contaminação antrópica (de composição muito variável). As menores variações pertencem ao P1C-13,5 e P3R-7,5.

Os dados de δD dos dois poços do CRUSP têm comportamentos semelhantes (Figura 42), a não ser no mês de janeiro de 2005, quando a amostra P1Ca (4,5m) mostrou uma diminuição e a P2Cb (7,5m) um aumento nos valores de δD . A amostra P2Ca (mais contaminada) apresenta comportamento bem diferente, com maior variação da composição isotópica durante o período de coleta. A amostra P2Cb (7,5 m) não apresenta o mesmo padrão de aumento de $\delta^{18}\text{O}$ que no δD , mas a P1Ca (4,5m) apresenta a diminuição. Não há diminuição clara dos valores de deltas, com o tempo, ou seja, na direção do aumento das chuvas. A única amostra que parece ter valor de δD e $\delta^{18}\text{O}$ diminuídos (mais negativos) com o aumento da chuva, é a amostra P1Ca (mais rasa, com menor contaminação), acompanhando os valores de δ das amostras de chuva (Figura 42).

Os valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ diminuem com a profundidade e não há muita diferença (menos que 2,0 ‰, para o δD , e menos de 0,4 ‰, para o $\delta^{18}\text{O}$) entre os valores medidos em amostras provenientes das profundidades de 4,5 m e 7,5 m, mas os níveis mais profundos apresentam valores mais empobrecidos. Apenas o poço P2C tem a média de valores de

δD mais alta (-36,7 ‰), no nível intermediário (7,5 m), ao invés de estar no topo (4,5 m), como no outro poço. Mas isso deve ser resultado da contaminação sofrida pelo poço P2C.

As amostras dos poços da Raia Olímpica possuem comportamento semelhante (aumento ou diminuição de δD nos mesmos meses), com os valores de δD diminuindo com a profundidade, apenas nos dois últimos meses de coleta é que o nível mais raso se comporta de maneira oposta ao mais profundo, nos poços P1R e P3R (Figura 42). No caso do $\delta^{18}O$, o comportamento é semelhante ao do δD , os poços também apresentam diminuição dos valores de $\delta^{18}O$, com a profundidade. O Poço P3R é o único que apresenta diminuição de valores, no mês de janeiro de 2005. Os outros dois poços, em todos os níveis, apresentam um aumento dos valores de δD . A linearidade dos valores de delta das amostras da Raia mostra que não há ligação com a variabilidade das amostras de chuva, possuindo comportamento mais semelhante ao das águas da SABESP (Figura 42).

Na Figura 42 também se observa a linearidade nos valores de delta dos poços profundos durante o período de amostragem. O nível mais profundo (P1G – 300m) apresenta valores mais negativos, enquanto que o nível menos profundo (P2G – 50m) apresenta valores menos negativos. As amostras de chuva não parecem influenciar a composição isotópica das amostras dos poços profundos (P1G e P2G) nem dos poços de monitoramento. A água da SABESP possui valores isotópicos semelhantes aos do P2G.

Elaborando gráficos δD versus $\delta^{18}O$ com todos os resultados obtidos para cada amostra (1 por mês), pode-se observar que as amostras dos poços ficam próximas à reta meteórica local (Dias, 2005), que as composições isotópicas das amostras dos poços e da SABESP possuem valores semelhantes e que ambas apresentam composições isotópicas intermediárias entre as chuvas mais pesadas isotopicamente e as chuvas mais leves junto com os poços profundos P1G (Figura 43A e B). O poço mais contaminado (P2C-4,5) também é o que apresenta maior dispersão nos dados nesse gráfico mencionado (Figura 43B).

Segundo Mazor (1991), quando os valores das amostras ficam próximos à reta meteórica, em um gráfico δD vs $\delta^{18}O$, há indicação de que as mesmas não sofreram processos secundários, tais como evaporação antes da infiltração, ou troca isotópica com as rochas do aquífero. Observando as composições isotópicas obtidas em amostras coletadas em lisímetros (Hirata, 2005) instalados na zona não saturada (Figura 38), nota-se que no período úmido (dezembro de 2004) as amostras da zona não saturada sofreram menor evaporação secundária (menor inclinação e menor excesso de deutério), do que as amostras do período seco (mesmo local). Isso explicaria a leve dispersão dos dados abaixo da LMWL (Figura 42A e B).

Mazor (1991) completa que a distribuição ao longo da reta, de acordo com a profundidade, ou seja, amostras mais profundas apresentando valores mais empobrecidos e

amostras mais rasas apresentando valores mais enriquecidos em isótopos pesados de O e H, pode significar que as águas mais profundas correspondem a chuvas mais antigas, com outro regime climático. Isso é observado na amostra do poço profundo de 300 metros, que possui os valores mais empobrecidos.

Utilizando valores médios (Figura 44) é mais evidente que as amostras se tornam mais empobrecidas em isótopos pesados, com o aumento da profundidade. Em termos de fontes para essas amostras de poços, o espalhamento dos valores de delta pode ser explicado pela mistura das chuvas do período seco (médias ponderadas de $\delta^{18}\text{O} = -3,6 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -19,0 \text{ ‰}$), com as chuvas do período úmido (médias ponderadas de $\delta^{18}\text{O} = -6,0 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -41,3 \text{ ‰}$) e talvez com as águas dos poços profundos (médias de $\delta^{18}\text{O} = -7,2 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -53,2 \text{ ‰}$). Outra possibilidade é considerar como fontes as assinaturas de chuvas isotopicamente mais leves, as mais pesadas e as intermediárias, ao invés de usar as médias para cada período climático (Figura 44). Como não há análises isotópicas do esgoto, uma fonte importante detectada pela hidroquímica, não é possível calcular o balanço de massa com essas três fontes. A média da amostra mais contaminada (P2C-4,5) é ($\delta^{18}\text{O} = -5,2 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -38,7 \text{ ‰}$) semelhante à média da SABESP ($\delta^{18}\text{O} = -5,0 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -38,4 \text{ ‰}$), o que pode indicar uma tendência da fonte “esgoto” ter uma assinatura semelhante à da SABESP, uma vez que a água utilizada para efluência do esgoto sanitário é a de abastecimento da SABESP. A maior ou menor concentração de contaminantes no nível intermediário não reflete na composição dos isótopos estáveis, esses obedecem a profundidade. Outra possível assinatura isotópica que se incorpora à mistura final (água do poço) pode ser a da água na zona não saturada nos períodos seco e úmido, cujas médias foram $\delta^{18}\text{O} = -4,4 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -40,3 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -4,0 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} = -27,0 \text{ ‰}$, respectivamente. Tanto a média ponderada para um ano de coleta, quanto a média ponderada incluindo apenas os meses com precipitação maior do que 100 mm (no mês), possuem assinatura semelhante à da média para o período úmido e não são considerados bons *end-members*, uma vez que a assinatura isotópica de muitas amostras são mais negativas do que desses dois pontos (Figura 44).

Área 2

Nessa área foram obtidos 16 dados isotópicos de água de chuva, que geraram uma reta meteórica local (Figura 45, equação: $\delta\text{D} = 8,3\delta^{18}\text{O} + 6,5$), também semelhante à reta obtida por Dias (2005), para a Cidade de São Paulo, conforme apresentado na Tabela 3, e à reta meteórica da Área 1. Os meses que definem os períodos seco e úmido também são os mesmos apresentados no item 4.1.2. A correlação entre precipitação e $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 39) é maior do que na área 1 ($R^2 = 0.73$), sugerindo maior influência do efeito quantidade na composição isotópica da chuva nessa região. Na figura 39 é possível observar a distribuição mensal das

precipitações em comparação com os valores de $\delta^{18}\text{O}$, e assim como na área 1, nos meses de fevereiro/04, abril/04, junho/04 e dezembro/04, a variação de $\delta^{18}\text{O}$ não obedece a variação da quantidade de chuva, ou seja, o empobrecimento em isótopos pesados não correspondem a um aumento da quantidade de chuvas. Nesses meses o que ocorre é um empobrecimento com a diminuição das chuvas. Então não é possível dizer que o efeito quantidade é o principal responsável pela composição isotópica das chuvas nessa área. Da mesma forma que na área 1, é provável que haja tanto a influência do efeito quantidade, quanto do aporte de diferentes fontes de massa de ar, na composição isotópica das chuvas dessa área.

Com relação às chuvas do período seco e do úmido, as retas meteóricas obtidas para os dois períodos (Figura 46) são mais semelhantes entre si, do que as da área 1, porque, além de inclinações semelhantes, possuem excessos de deutério mais próximos (4,9‰ e 6,9‰, para o período úmido e o seco, respectivamente). Uma vez que os excessos de deutério dessa área de estudo são menores do que os das massas de ar originadas nos oceanos (10 ‰), em comparação com as da área 1, percebe-se que a chuva da Vila Eutália sofreu um pouco mais de alteração secundária do que a da USP.

Cada poço forneceu uma amostra de água por mês, num total de 9 a 12 amostras por poço (Tabela 5), em todo o período de coleta. Algumas apresentaram valores de delta mais homogêneos durante todo o período e outras apresentaram grande variação (Anexo 5). A menor variação de δD foi do poço P9V-9,0 (1,4 ‰) e a maior foi do P1V-13,5 (43,2 ‰), enquanto para o $\delta^{18}\text{O}$, a menor variação foi do poço P3V-6,0 (0,2 ‰) e a maior também foi do P1V-13,5 (4,3 ‰). Na Figura 47, pode-se observar que há certa linearidade na composição isotópica mensal dos dados da VE, com exceção do poço P1V-13,5, que no mês de fevereiro de 2005 tem uma forte diminuição dos valores de delta, contrariamente ao que acontece com a chuva. A amostra P10V-7,5 é a única que apresenta leve aumento de δD e $\delta^{18}\text{O}$ no mês de fevereiro, acompanhando os dados de chuva. Os valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ possuem comportamentos semelhantes. As águas de chuva e da SABESP tiveram comportamento isotópico semelhante nas duas áreas de estudo (Figuras 42 e 47). A chuva teve um comportamento bem variável nos meses estudados e as amostras da SABESP não. Os valores de delta para as amostras da SABESP nas duas áreas de estudo são semelhantes, com médias de $\delta^{18}\text{O}$ igual a -4,9 ‰ e δD igual a -36,8, para a área 1, e $\delta^{18}\text{O}$ igual -5,0 e δD igual a -38,4, para a área 2. Isso se explica pelo fato das duas áreas serem abastecidas pelo mesmo reservatório e este ser a céu aberto. A água da SABESP da VE apresentou valores médios de: δD de -36,8‰ e $\delta^{18}\text{O}$ de -4,9‰. Os valores mais empobrecidos ($\delta\text{D}=-39,6\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}=-5,5\text{‰}$) de todas as coletas, de amostras da SABESP da VE, correspondem ao mês de janeiro de 2005 (mês de maior precipitação).

As amostras da VE foram divididas em dois gráficos de δD versus $\delta^{18}O$ (figura 48A e B), para facilitar a visualização. As amostras mais distantes da reta meteórica são: P1V-3 (quase todos os meses, com exceção dos meses de fevereiro e maio de 2004), P9V-4,5 (mês de março e outubro de 2004), P10V-7,5 (mês de março e agosto de 2004), P8V-7,6 (mês de janeiro de 2005), P3V-6 e P4V-7,5 (mês de outubro de 2004). A distribuição dos valores de deltas das amostras dos poços se concentra entre os valores de deltas das chuvas do período seco e do úmido. As amostras mais contaminadas (P9V e P2V) estão distribuídas próximas aos valores obtidos em amostras da SABESP. Com os dados obtidos, único fator que poderia explicar o espalhamento dos dados dos poços seria a diferença entre os valores das chuvas do período seco e do úmido.

Também foram elaborados gráficos de δD versus $\delta^{18}O$ das médias dos valores isotópicos das águas dos poços da Vila Eutália (Figura 49). Nessa figura é possível perceber certo padrão de empobrecimento em isótopos pesados (diminuição dos valores de delta), com o aumento da profundidade, o que não é muito claro para as amostras dos poços P8V e P10V. Nesses mesmos gráficos, foi inserida a reta meteórica local (LMWL) para a cidade de São Paulo (Dias, 2005). As amostras mais rasas, que também são as mais influenciadas pela contaminação, apresentaram um maior distanciamento da LMWL, indicando terem sofrido influência de algum evento posterior à chuva, como a evaporação na zona não saturada, interação e troca isotópica com água proveniente de contaminação.

As médias dos valores de delta das águas de chuva, inseridas nesse gráfico (Figura 49) são ponderadas em relação à quantidade de chuva do mesmo mês, para os períodos seco ($\delta D = -24,0\text{‰}$ e $\delta^{18}O = -4,0\text{‰}$) e úmido ($\delta D = -55,6\text{‰}$ e $\delta^{18}O = -7,5\text{‰}$). A média do período úmido apresenta valor intermediário entre as médias ponderadas para um ano de coleta e a ponderada apenas para os meses com precipitação acima de 100 mm (Figura 49). Na figura 48 pode-se observar que os poços mais rasos possuem valores mais próximos à média da SABESP, mas todos esses estão inseridos entre a média das chuvas para o período seco e para o úmido.

Figura 38– Reta Meteórica para a USP (área 1) (em azul) e dados de lisímetros (Hirata, 2005).

Figura 39– Correlação entre a quantidade de chuva e $\delta^{18}\text{O}$ (‰) para amostras das duas áreas de estudo.

Figura 40 – Precipitação mensal e $\delta^{18}\text{O}$, para as amostras das duas áreas de estudo.

Figura 41- Retas meteóricas separando os dados obtidos em amostras do período seco e do úmido da área 1 (USP).

Figura 42- Evolução temporal de valores de δD (A) e $\delta^{18}O$ (B) para as amostras de água dos poços da área 1 Composições isotópicas de amostras de água da chuva e SABESP são plotados para comparação.

Figura 43- δD versus $\delta^{18}\text{O}$ para as amostras de água da área 1 (USP, A = Raia, B = CRUSP).
 (LMWL=Local meteoric Water Line; mpcs = média ponderada pela chuva no período de seca; mpcu =
 média ponderada pela chuva no período úmido; ch enr iso = média da assinatura das chuvas em relação
 ao enriquecimento isotópico, alto, médio e baixo)

Figura 44- δD versus $\delta^{18}O$ para os valores médios das amostras de água da USP. Nota: mpcs = média ponderada pela chuva no período seco; mpcu = média ponderada pela chuva no período úmido; ch 100 mm = média ponderada para meses com mais de 100 mm; ch pond total = média ponderada para todos os meses (1 ano); ch enr iso = média pelo enriquecimento isotópico; LMWL = Local Meteoric Water Line (Dias, 2005)

Figura 45– Reta Meteórica obtida para a Vila Eutália (área 2) e comparação com as retas meteóricas Global e Local.

Figura 46— Retas meteóricas separando as amostras de chuva coletadas no período seco e úmido, na área 2 (VE).

Figura 47 - Evolução temporal de valores de δD (A) e $\delta^{18}O$ (B) para as amostras de água da área 2.

Figura 48- δD versus $\delta^{18}O$ para as amostras de água da área 2 (VE). (LMWL=Local meteoric Water Line; mpcs = média ponderada pela chuva no período de seca; mpcu = média ponderada pela chuva no período úmido).

Figura 49- δD versus $\delta^{18}O$ para os valores médios das amostras de água da área 2 (VE). Nota: mpcs = média ponderada pela chuva no período seco; mpcu = média ponderada pela chuva no período úmido; ch 100 mm = média ponderada para meses com mais de 100 mm; ch pond total = média ponderada para todos os meses (1 ano); ch enr iso = média pelo enriquecimento isotópico; LMWL = Local Meteoric Water Line (Dias, 2005)

4.3. ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS (Sr e Pb)

Foram feitas análises isotópicas de Sr e Pb nas amostras de água dos poços e da SABESP, coletadas nos meses de julho de 2004 (mais seco), outubro de 2004 e janeiro de 2005 (mês mais chuvoso), em amostras de água de chuva (vários meses do ano) (Anexo 6A) e em rochas dos furos de sondagem (Anexo 6B), totalizando 122 análises em água e 34 em rocha.

Para determinar o procedimento químico-analítico nas amostras de rocha foram feitos testes na amostra S4V-15 (18 análises isotópicas de Pb), conforme descrito no item 2.4.2.2. As razões isotópicas e concentrações de Pb obtidas na amostra dos testes estão apresentadas na Tabela 14. Na figura 50, pode-se comparar o comportamento das amostras em relação às razões $^{207}Pb/^{206}Pb$ e $^{208}Pb/^{206}Pb$. Os lixiviados (L1, L2 e L3) analisados possuem razões $^{207}Pb/^{206}Pb$ semelhantes que variaram de 0,8409 a 0,8443, sendo que o L1 apresentou razões um pouco mais radiogênicas do que L2 e L3, que estão mais próximas. A razão $^{208}Pb/^{206}Pb$ para os lixiviados variou de 2,063 a 2,084. Há duas amostras, RT-1 e 2U-L1, que apresentaram razões $^{207}Pb/^{206}Pb$ e $^{208}Pb/^{206}Pb$ mais diferentes de sua duplicata (RT-2 e 2U-L2), fornecendo pontos distantes no gráfico (Figura 50). O que pode explicar esse comportamento é a heterogeneidade das amostras, por causa da granulometria usada, o que não permite garantir a escolha das mesmas frações de minerais nas mesmas quantidades.

Os resultados para os resíduos e as rochas totais (dissolvidas em estufa e microondas) são semelhantes para as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, mas os resíduos possuem razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ um pouco mais radiogênicas (Figura 50). As amostras submetidas à dissolução em estufa e dissolução em microondas possuem diferença absoluta nas razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de apenas 0,0006, indicando resultados praticamente equivalentes.

Comparando os resultados dos testes no sedimento, com os da água do poço no mesmo nível de amostragem do solo (Figura 50), pode-se observar que as composições isotópicas da água subterrânea são semelhantes às do L2 e L3, refletindo a composição isotópica da fração lábil deste sedimento. Essa semelhança indica que a dissolução da rocha total é o mecanismo responsável pela composição isotópica da água subterrânea e impele o uso da rocha total como *end-member* da mistura que gera a água subterrânea, ao invés dos lixiviados. Tanto as razões isotópicas de rocha total, quanto dos resíduos podem ser *end-members* da composição isotópicas das águas subterrâneas (Figura 50).

Como o objetivo é calcular a proporção de fontes na mistura da água subterrânea, precisa-se determinar as razões isotópicas dos *end-memebers* e por isso não foi feita lixiviação nas demais amostras de sedimento. Diante dos resultados optou-se por trabalhar com a dissolução total das rochas e aquecê-las em microondas, que tem um tempo de ataque menor do que a estufa (ver item 2.4.2.2). O mesmo método foi utilizado para análises dos isótopos de Sr.

Tabela 13 – Razões Isotópicas dos testes de dissolução de sedimentos (amostra S4V-15)

Amostra	Material	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro	Pb ppm
S4V(15)E	1M-L1	18.576	0.060	15.668	0.067	38.638	0.060	0.8422	0.018	2.073	0.004	0.017
S4V(15)E	1M-L2	18.565	0.009	15.674	0.010	38.676	0.009	0.8443	0.002	2.083	0.002	1.107
S4V(15)E	1M-L3	18.588	0.010	15.667	0.010	38.641	0.009	0.8428	0.003	2.079	0.001	----
S4V(15)E	1M-R	18.814	0.016	15.709	0.016	38.899	0.017	0.8350	0.003	2.068	0.003	11.094
S4V(15)E	1U-L1*	18.644	0.164	15.645	0.182			0.8395	0.031			----
S4V(15)E	1U-L2	18.521	0.071	15.637	0.081	38.597	0.073	0.8443	0.018	2.084	0.005	1.317
S4V(15)E	1U-L3	18.588	0.006	15.677	0.006	38.688	0.006	0.8434	0.001	2.082	0.001	----
S4V(15)E	1U-R	18.763	0.016	15.672	0.014	38.784	0.016	0.8352	0.008	2.067	0.002	19.550
S4V(15)E	2M-L1	18.611	0.125	15.652	0.138	38.499	0.127	0.8409	0.027	2.069	0.009	0.025
S4V(15)E	2M-L2	18.585	0.008	15.673	0.008	38.655	0.008	0.8433	0.002	2.080	0.001	1.092
S4V(15)E	2M-L3	18.579	0.006	15.662	0.007	38.622	0.006	0.8430	0.001	2.079	0.001	----
S4V(15)E	2M-R	18.819	0.009	15.700	0.010	38.947	0.010	0.8342	0.001	2.070	0.003	----
S4V(15)E	2U-L1	18.675	0.047	15.710	0.050	38.668	0.049	0.8414	0.009	2.071	0.004	0.003
S4V(15)E	2U-L2	18.629	0.021	15.679	0.021	38.579	0.022	0.8416	0.004	2.071	0.002	1.380
S4V(15)E	2U-L3	18.607	0.010	15.692	0.010	38.740	0.011	0.8433	0.001	2.082	0.002	----
S4V(15)E	2U-R	18.827	0.009	15.713	0.009	39.010	0.011	0.8346	0.004	2.072	0.006	15.413
S4V(15)E	RT-1	18.820	0.006	15.687	0.006	38.819	0.007	0.8335	0.001	2.063	0.001	21.891
S4V(15)E	RT-2	18.878	0.007	15.691	0.007	39.385	0.007	0.8312	0.001	2.086	0.001	25.744
S4V(15)L	RT-MC	18.823	0.013	15.701	0.012	38.845	0.013	0.8341	0.002	2.064	0.002	45.5**

Composições isotópicas corrigidas para fracionamento de massa; erro 1 σ %. Notas: M = agitação manual; U = agitação no ultrassom; L = lixiviado (1 – H₂O, 2 – Hac, 3 – HCl+HNO₃); R = resíduo; MC = microondas; *resultados não utilizados por apresentarem valor anômalo de ^{208}Pb ; ** concentração medida por ICP-MS.

Área 1

Chuva

Foram analisadas 8 amostras de chuva da área 1, para isótopos de Pb, coletadas em diferentes meses (ANEXO 6A). Os resultados forneceram razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 1,972-2,141 e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,806-0,899. As concentrações variaram de 0,456 a 19,508 $\mu\text{g/L}$, sendo que não foi observada relação entre concentrações e sazonalidade. Essa mesma observação também pode ser feita nos dados de Aily (2001), que analisou amostras de chuva coletadas no mesmo local que as deste trabalho (área 1), no período de 1999 a 2000. As duas amostras, com concentração de Pb maiores que 10 ppb, são as que possuem maiores razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, ou seja são as menos radiogênicas (Figura 51). Sem considerar as amostras de Aily (2001) é possível observar uma correlação entre maiores concentrações e amostras menos radiogênicas, ou maiores razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figura 51). Não se observa correlação entre as razões isotópicas e o período climático (Figura 52), uma vez que as amostras do período seco e do úmido apresentam razões isotópicas semelhantes (desconsiderando as duas amostras com concentrações máxima e mínima). O período úmido tem um maior espalhamento do que o seco. O seco apresenta a composição mais radiogênica e o úmido a menos radiogênica (Figura 52).

Comparando o conjunto de amostras apresentadas por Aily (2001) e as amostras deste trabalho (figuras 51 e 52), pode-se observar que as amostras coletadas em 1999/2000 (Aily, 2001) apresentaram um conjunto de dados com razões mais radiogênicas do que as amostras do período mais recente (2004/2005). Esses dados mais antigos e mais radiogênicos são testes em uma mesma amostra coletada no período úmido (fev/2000), enquanto a amostra mais radiogênica do presente trabalho (mais recente) pertence ao período seco (figura 52).

Nas figuras 51 e 52 também é possível observar que as concentrações médias e as razões médias, calculadas para o período seco e para o úmido da área 1 são diferentes (losango verde escuro nas figuras citadas). A média do período seco possui razões mais radiogênicas e menores concentrações de Pb, enquanto no período úmido as razões são menos radiogênicas e as concentrações de Pb são maiores. Porém esse padrão não é observado claramente quando se analisa o conjunto total de amostras (Anexo 6A), ao invés da média.

Na Figura 53 é possível observar a distribuição da composição isotópica de Pb da água de chuva, em comparação com as de aerossóis analisados por Aily (2001) e Gioia *et al.* (2008), bem como em relação a combustíveis, poeira de rua, emissão industrial e fuligem de escapamento de automóveis (Aily, 2000). Nota-se que a composição isotópica dos aerossóis coletados em 1999/2000 (Aily, 2001) não são diferentes dos aerossóis coletados no verão de 2006 (Gioia *et al.*, 2008). As amostras de chuva deste trabalho possuem assinatura isotópica semelhante aos aerossóis, aos combustíveis e à fuligem (Figura 53), indicando que a chuva é

um veículo para as fontes poluentes definidas nos citados trabalhos. Também é possível observar que as amostras plotadas no gráfico da Figura 53 definem uma reta que representa a mistura de diferentes componentes, ou seja, cada amostra de chuva deste trabalho, terá maior ou menor participação das possíveis fontes, de acordo com a distância dos *end-members*, que nesse caso são dois, pois não há grande dispersão em torno da reta de mistura.

Estudos isotópicos de Sr foram realizados em seis amostras de chuva da área 1, duas a menos do que para isótopos de Pb, porque as amostras não foram suficientes para as duas metodologias. Essas seis amostras forneceram razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,711 e 0,718 e concentrações muito baixas variando entre 0,0002 e 0,021 ppm. Não há correlação entre a concentração de Sr e a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figura 54). O período seco apresentou a maior e a menor razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, e as amostras do período úmido possuem valores intermediários (Figura 54). A maior concentração de Sr foi obtida em amostra coletada no período úmido e que é menos radiogênica do que o conjunto (Figura 54). Os valores médios de concentração são diferentes, sendo que no período úmido o valor médio (0,007 ppm) é maior do que no seco (0,002 ppm). Já as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ médias dos dois período são semelhantes (Figura 54).

Água subterrânea, poços profundos e SABESP

Foram realizadas 39 análises de isótopos de Sr e Pb nas águas subterrâneas da área 1, correspondentes a três meses de coleta (julho/04, outubro/04 e janeiro/05). Na figura 55 pode-se observar a distribuição das concentrações de Pb e razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ obtidas nas amostras coletadas nos três meses, bem como das amostras de chuva e da SABESP. As concentrações de Pb, na água subterrânea, variaram de 0,003 a 1,374 ppb. O padrão de potabilidade para o Pb é 0,01 ppm (Portaria 518 – MS, 2004). As maiores concentrações ($[\text{Pb}] > 1,0$ ppb, ou ng/mL) são dos poços P2Ca e P2Cb, nos meses de outubro e julho (mais seco), respectivamente (Anexo 6A). Esses poços são os mais impactados e os mais próximos da fonte de contaminação. As amostras mais rasas apresentaram maiores concentrações de Pb, em especial no mês de outubro, com exceção do poço P3R, que apresentou maiores concentrações no nível mais profundo especialmente nos meses de julho e janeiro (Figura 55A e Anexo 6A). As concentrações de Pb observadas nas águas subterrâneas são semelhantes a algumas encontradas na chuva (Figura 55A). As duas repetições feitas na amostra da SABESP amostrada não forneceu leitura de concentração de Pb. As concentrações dos poços profundos (P1G e P2G) são semelhantes às dos poços mais profundos da área 1 (0,1 a 0,2 ppb), principalmente o P3R-13,5 e o P1C-13,5 (Figura 55A).

As razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das águas dos poços variaram de 0,827 a 0,865 e 2,046 a 2,120, respectivamente. As amostras de água menos radiogênicas são as dos poços profundos (P1G e P2G) e as mais radiogênicas são dos poços P1C-4,5 e P2C-13,5, no mês de

janeiro de 2005 (Figura 55B). Uma parte das amostras (P1R-7,5, P2R-4,5, P2C-7,5, e P1C-13,5) tem aumento das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ no mês de janeiro de 2005, algumas (P1C-7,5, P3R todas, P2C-4,5) apresentam picos em outubro. Os poços P1C-4,5 e P2C-13,5 têm razões que se tornam mais radiogênicas no tempo (Figura 55B). Nos poços P3R e P1C as amostras analisadas apresentaram diminuição da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com aumento da profundidade. As amostras (P1R-7,5, P2R-4,5, P2C-7,5, e P1C-13,5) são menos radiogênicas com o passar do tempo (do período de coleta). As amostras de chuva apresentaram razão mais radiogênica no mês de junho/04 (0,806), que passou à composições menos radiogênicas (0,835 a 0,856) até o final das coletas. A razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ da água da SABESP é 0,852, enquanto a razão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ é 2,078, ambas são semelhantes às da chuva no mesmo mês.

Não há correlação entre o aumento da concentração de Pb e a razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figura 55A). As maiores concentrações (amostras do poço P2C) possuem razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,834 e 0,846, o que evidencia a grande variação isotópica das diversas fontes contaminantes.

No Anexo 6A também estão apresentados os dados isotópicos de estrôncio, determinados em amostras de água subterrânea, para os meses de julho/2004, outubro/2004 e janeiro/2005, bem como os da água da SABESP e de chuva. As concentrações de Sr variaram de 0,028 a 1,261 ppm, enquanto as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,713 a 0,725. A maior parte das amostras possui concentrações praticamente constantes no tempo (Figura 57A). Apenas as amostras P1R-7,5, P2C-13,5, têm as concentrações diminuídas no tempo e as P2C-4,5 e P2C-7,5, aumentadas. Nota-se que todos os níveis do poço P2C (o mais contaminado), apresentam concentrações de Sr variáveis. As concentrações mais altas ($[\text{Sr}] > 0,3$ ppm) correspondem às amostras P3R-7,5, P2C-13,5. As amostras do poço profundo P1G apresentou concentrações maiores que 0,8 ppm. As concentrações de Sr na água de chuva são bem menores (0,0002 a 0,021 ppm) do que as do poços e da SABESP, que apresentou concentração de 0,057 ppm.

As amostras mais radiogênicas são P2R-4,5, P3R-4,5 e P1C-4,5 (Figura 57B). As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aumentam de julho/04 a janeiro/05 nas seguintes amostras: P1R-13,5, P3R-7,5, P3R-13,5, P1C-4,5, P1C-7,5 e P2C-13,5; e diminuem nas: P1R-4,5, P2R-7,5, P3R-4,5, P2C-4,5 e P2C-7,5. A única amostra mais rasa que tem a razão aumentada é a P1C-4,5. A chuva apresenta razões menos radiogênicas do que a maioria das amostras (Figura 57B), com exceção das amostras dos poços P1R e P1G. As razões isotópicas da chuva apresentam comportamento semelhante, nos meses de outubro e janeiro, das amostras dos poços P1R-4,5, P3R-4,5, P2C-4,5 e P2C-7,5. A água da SABESP apresentou razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7146, semelhante à da chuva e do poço P2C-7,5 no mês de janeiro de 2005.

No caso do Sr também não há correlação entre a concentração e a razão isotópica, embora seja possível observar que amostras dos mesmos poços apresentam comportamento semelhante (Figura 55B). A exceção é o poço P2C, que apresenta maior espalhamento dos

pontos na mesma figura. Os poços mais rasos apresentam razões mais radiogênicas, mas no poço mais contaminado P2C-4,5 a razão é menos radiogênica.

Solo-sedimento

As amostras de solo/rocha da área 1 apresentaram concentrações de Pb entre 4 e 57 ppm, bem como razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ que variaram de 0,573 a 0,871 e 1,927 a 2,160, respectivamente (Anexo 6B). A maior parte das amostras apresentou razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,800 e 0,871. Não há correlação nítida entre razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e concentração, mas as amostras mais radiogênicas, com razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ menores do que 0,750, apresentaram concentrações menores do que 20 ppm (figura 58A).

As concentrações de Sr apresentaram intervalo de 8 a 117 ppm e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,717 e 0,777. Há uma correlação de 60% entre a concentração de Sr e a razão isotópica, sendo que maiores concentrações possuem razões menos radiogênicas (figura 58B).

Na área 1 foram estudadas amostras de solo/rocha até a profundidade de 7,8 m. As maiores concentrações (50-60 ppm) de Pb (Figura 59) estão nos níveis mais rasos, de 1,2 a 2,4 m de profundidade, pertencentes às unidades 1 e 2 (Anexo 2), já as de Sr (90-110 ppm) ocorreram em duas profundidades a de 1,2 (unidade 1) e a de 7,2 (unidade 5) (Figura 59). Na mesma figura também pode ser observado que as amostras com as maiores concentrações de Sr apresentaram baixas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, o que não é muito claro para o Pb, como já foi observado anteriormente. As amostras que apresentaram razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ abaixo de 0,700 foram repetidas e mantiveram os mesmos valores isotópicos (em vermelho no Anexo 6B).

Integração

No gráfico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figura 60A) pode-se observar que as amostras dos poços se agrupam de acordo com a profundidade, ou seja as amostras do nível mais raso possuem o mesmo intervalo de razões isotópicas que as do nível intermediário e do profundo. Há uma distribuição linear das composições isotópicas das amostras dos poços (Figura 60A), o que indica semelhança nas origens dessas águas. As amostras de chuva e da Sabesp estão deslocadas um pouco para baixo, apresentam menores concentrações de ^{208}Pb do que o conjunto das amostras dos poços (Figura 60A). A composição isotópica de Pb das águas dos poços é intermediária à de duas composições isotópicas da chuva ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,899 e 0,806). Outros possíveis *end-members* são as rochas, especialmente as mais rasas (<4,5 m), a água da SABESP ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,852$) e a água dos poços profundos ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} > 0,860$). O deslocamento das amostras de água dos poços, principalmente das razões mais radiogênicas em direção a maiores valores de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, sugerem a presença de um outro *end-member* para explicar esse comportamento. As médias das composições isotópicas da chuva para o período seco e para o úmido não explicam todo o intervalo de composição isotópica da água dos poços. A água da SABESP é o *end-member* cuja composição isotópica é mais próxima à das amostras dos poços (Figura 60A).

No caso do Sr (Figura 60B) é possível observar que as amostras de água dos poços possuem assinatura isotópica intermediária às das chuvas e das rochas (<4,5 m), numa relação não linear, mas hiperbólica. Por outro lado, as composições das amostras dos poços são mais semelhante à da SABESP e dos poços profundos do que da chuva e das rochas, indicando que essas fontes participam com menos intensidade do que as duas primeiras. As amostras mais rasas (4,5 m) apresentaram concentrações menores de Sr na água e razões um pouco mais radiogênicas (0,730) do que as amostras intermediárias e mais profundas.

É possível neste ponto definir que tanto as águas mais profundas, quanto as chuvas e a SABESP funcionam como *end-members* das composições isotópicas das águas dos poços.

Área 2

Chuva

Na área 2 foram analisadas 7 amostras de chuva, para isótopos radiogênicos, coletadas em diferentes meses (ANEXO 6A). Os isótopos de Pb nessas amostras apresentaram razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,840-0,883 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 2,059-2,123, com menor variação do que a observada na área 1. As concentrações de Pb variaram de 0,758 a 10,763 $\mu\text{g/L}$ e também não apresentaram correlação com o período climático. O período úmido é caracterizado tanto pela amostra com maior concentração de Pb, quanto pela menor, ficando o período seco com concentrações intermediárias (Figura 51). A amostra com maior concentração de Pb é a que possui a maior razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figura 51). Também não se observa correlação entre as razões isotópicas e o período climático (Figura 51). As amostras coletadas no período úmido também mostram uma maior variação nas razões isotópicas de Pb do que as do período seco (Figura 52). Há uma certa correlação entre amostras menos radiogênicas e maiores concentrações isotópicas (Figura 51).

Observando as concentrações e as razões médias, calculadas para o período seco e para o úmido (figuras 51 e 52), é possível observar que as médias dos dois períodos são semelhantes, indicando uma menor variação de resultados e de composição isotópica nas amostras de chuva da área 2, em relação a área 1.

Os estudos de isótopos de Sr também foram realizados em seis amostras de chuva da área 2. Essas seis amostras forneceram razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,711 e 0,718, com intervalo semelhante à área 1, e concentrações, também muito baixas, variando entre 0,001 e 0,006 ppm. Mais uma vez não há correlação entre a concentração e a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figura 54). O período seco apresentou amostras menos radiogênicas, do que o período úmido (Figura 54). A maior concentração de Sr na área 2 pertence ao período seco, contrário à área 1 (Figura 54). Os valores médios de concentração e razão isotópica indicaram que o período seco possui maior concentração e razão menos radiogênica do que o período úmido, que possui menor concentração média e razão mais radiogênica (Figura 54).

Água subterrânea e SABESP

Foram realizadas 64 análises de isótopos de Sr e Pb em amostras de águas subterrâneas da área 2, correspondentes a três meses de coletas (julho/04, outubro/04 e janeiro/05), e seis análises em amostras de águas da SABESP, coletadas nos mesmos meses das dos poços. Na Figura 61 pode-se observar a distribuição das razões isotópicas (Figura 61A) e concentrações de Pb (Figura 61B), nos três meses analisados das águas subterrâneas, bem como das amostras de chuva e de água da SABESP. As concentrações de Pb nas águas dos poços variaram de 0,010 a 8,326 ppb, apresentando tanto o valor mínimo, quanto o máximo, maiores do que os da USP. As amostras da SABESP apresentaram concentração média de Pb de 0,039. As maiores concentrações ($[Pb] > 1,3$ ppb, ou ng/mL) são das chuvas, seguidas pelas dos poços P5Vb, P6Vb, P4Vb, P7Vb, P9Vb e P3Vb, todos de níveis mais profundos, sendo que o P5Vb apresentou a maior concentração (8,33 ppb). As concentrações são maiores no mês de julho (mais seco) ou outubro (Anexo 6A). Apenas nos poços P2Va e P7Va, as concentrações aumentam no mês de janeiro de 2005. A amostra P4Vb, com alta concentração de Pb (1,86 ppb), é a que apresenta o menor índice de contaminação, de acordo com o discutido no item 4.1.

As razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das águas dos poços variaram de 0,834 a 0,876 e 2,062 a 2,123, respectivamente. As amostras apresentaram razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ médias de 0,877 e 2,119, respectivamente. A maioria dos poços da área 2 também tem aumento da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com o tempo. Apenas os poços P1Vc e P8Vc, assim como as águas da SABESP e da chuva, apresentam razões menores no mês de janeiro de 2005, do que no mês de julho de 2004 (Figura 61A). Nessa mesma figura é possível observar que as amostras mais radiogênicas são as mais profundas e as menos radiogênicas, as mais rasas. As amostras de água da SABESP apresentaram razões isotópicas menos radiogênicas do que as de chuva (Figura 61A), na maioria dos meses analisados diferentemente do que aconteceu na USP, onde a razão da SABESP foi intermediária às razões da chuva e similar na maioria dos meses analisados.

Assim como na área 1, também não há correlação entre a concentração e a razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figura 62A). Para as amostras de água dos poços (não considerando a chuva), as concentrações maiores do que 1 ppb correspondem a razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ menores do que 0,848 e maiores do que 0,834.

As concentrações de Sr nas águas subterrâneas da área 2 apresentaram valores máximo e mínimo menores do que da área 1, respectivamente, 0,907 e 0,004 ppm (Anexo 6A). As concentrações mais altas de Sr ($[Sr] > 0,3$ ppm) correspondem às amostras P2Vb, P2Vc, P3Va, P3Vb e P5Vb (Figuras 63A). As amostras da SABESP (SBVE) apresentaram $[Sr]$ média de 0,050 ppm, semelhante à da USP. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas dos poços variaram de 0,711 a 0,732, um intervalo maior do que aquele determinado na área 1. Com relação ao

isótopos de Sr, apenas as amostras P5Vb e P8Va têm as concentrações diminuídas no tempo e as P2Vc, P3Vb e P8Vc aumentadas. A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água da SABESP é praticamente constante em todos os meses analisados e menos radiogênicas do que as amostras dos poços, mas semelhantes às da chuva. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ média da amostra da SABESP é 0,7146, idêntica à da área 1. As razões que aumentam no tempo são: P2Va, P3Va, P4Va, P4Vb, P5Vb, P6Vb, P8Va, P8Vc e P9Vb (Figura 63B). As amostras P1Va, P1Vb, P2Vc, P3Vb, P10Va e P10Vb possuem razões isotópicas de Sr que diminuem com tempo. Aqui, a maioria das amostras rasas tem as razões isotópicas diminuídas no tempo, ao contrário da USP.

Do mesmo modo que na área 1, não há correlação entre as concentrações e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, mas é possível observar uma coerência entre os comportamentos isotópicos das amostras dos mesmos poços (Figura 62B). As amostras com maiores concentrações e razões mais radiogênicas de Sr são as do poço P2V, um dos poços com alto índice de contaminação.

Solo-rocha

As amostras de solo/rocha da área 2 apresentaram maiores concentrações de Pb do que a área 1, com valores entre 22 e 88 ppm (Anexo 6B). As razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, que apresentaram valores entre 0,798 e 0,856, praticamente não variam com o aumento da concentração (figura 58). As razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ forneceram um intervalo de valores de 2,019 a 2,097, também não muito amplo (Anexo 6B).

As concentrações de Sr também são maiores, do que na área 1, com valores entre 21 e 135 ppm, mas as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são semelhantes, com valores entre 0,729 e 0,777 (Anexo 6B). Não há uma correlação entre a concentração de Sr e a razão isotópica, ao contrário da área 1 (Figura 58). As amostras mais radiogênicas possuem concentrações menores do que 30 ppm. Na Figura 58, pode-se observar que as amostras de solo da área 2 são menos radiogênicas do que na área 1 e apresentam razões isotópicas mais homogêneas, ou seja, menos espalhadas no eixo y do que as da área 1.

Foram analisadas amostras de solos até a profundidade de 18 metros. As maiores concentrações de Pb estão a uma profundidade de 7,5 m e a menor a 4,15 m, as duas pertencentes à unidade 2 (Figura 64A). Já as concentrações de Sr mostram uma tendência de aumento com a profundidade, com a maior (135 ppm) correspondendo a 7,5 m (a mesma amostra que apresenta a maior concentração de Pb) (Figura 64A e B). As duas amostras mais radiogênicas em relação à razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, pertencem ao mesmo poço (S1V), nas profundidades de 2,9 e 4,15 m (unidade 2, Anexo 1B) (Figura 64B). Para a primeira profundidade (S1V-2,9) também a razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ é mais radiogênica, mas o mesmo não acontece com a de 4,15 m. A amostra de menor razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (mais radiogênica), na área 2, ocorre a 13,5 m, também na sondagem S1V (unidade 5, Anexo 1B) (Figura 64A).

Integração

O gráfico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figura 65A) para a área 2 também mostram uma tendência linear das amostras (sem considerar as amostras de rochas), o que indica certa semelhança de origens entre as águas analisadas e também refletem a mistura de pelo menos dois componentes. A existência de dispersão das amostras dos poços (mais enriquecidas em ^{208}Pb) no sentido oposto ao das chuvas também pode estar indicando a participação de um terceiro componente (*end-member*). Em relação aos isótopos de Pb, apesar da sobreposição dos grupos, as amostras do grupo 2 (mais contaminado) de hidroquímica são as com componentes menos radiogênicos e as amostras do grupo 4 (não-contaminado) com os mais radiogênicos. Em relação aos isótopos de Sr, a sobreposição e o espalhamento das amostras de cada grupo é maior do que para os isótopos de Pb (Figura 65B). As médias das razões isotópicas (Sr e Pb) de chuva, para os períodos seco e úmido, são semelhantes e não servem como duas fontes distintas das águas subterrâneas. As amostras da SABESP apresentaram composição isotópica de Sr semelhante a dos poços do grupo 2 e 3 (mais impactados), mas no caso do Pb, as razões são mais semelhantes às da chuva e a algumas do grupo 2.

No gráfico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]$ (Figura 65B) é possível observar uma correlação hiperbólica entre esses dois parâmetros, o que indica as chuvas e as rochas como *end-members* da mistura que gera a composição isotópica de Sr das águas dos poços. As águas da SABESP são as que possuem assinatura isotópica de Sr mais próxima as águas subterrâneas.

Aqui também é possível definir que tanto as águas da SABESP, quanto as de chuva atuam como *end-members* das composições isotópicas das águas dos poços da área 2.

Figura 50 – Gráfico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para as amostras de solo S4V-15, utilizadas para o estabelecimento dos procedimentos químico-analíticos das análises isotópicas de rochas (Ver Tabela 14 para as siglas).

Figura 51 – Gráfico $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $[\text{Pb}]$ para as amostras de chuva das duas áreas de estudo de acordo com o período climático. Para as amostras de chuva de Aily (2001) as abreviações significam: NA = não acidificado; A = acidificado; u = período úmido, s = período seco.

Figura 52 – Gráfico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para as amostras de chuva das duas áreas de estudo, separadas pelo período climático de amostragem, com os valores médios de cada período e dados da literatura. Para as amostras de chuva de Aily (2001) as abreviações significam: NA = não acidificado; A = acidificado; u = período úmido, s = período seco.

Figura 53– Gráfico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para as amostras de chuva das duas áreas de estudo, com dados de possíveis fontes de contaminação da literatura. Os dados de combustíveis, a fuligem, a poeira de rua e as emissões industriais são dados de Aily (2001).

Figura 54 – Gráfico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $[\text{Sr}]$ para as amostras de água de chuva das duas áreas de estudo separadas de acordo com o período climático de amostragem (úmido ou seco). Também são apresentadas as médias de cada período para as duas áreas.

Figura 55– Concentração de Pb (A) e razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (B) no tempo para as amostras de água subterrânea da área 1 (USP), com as amostras de chuva, dos poços profundos (P1G e P2G) e das águas da SABESP (SBUSP).

Figura 56– Gráficos de correlação entre razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ x $[\text{Pb}]$ ppb (A) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ x $[\text{Sr}]$ ppm (B), para as amostras de água subterrânea da área 1 (USP), com as amostras de chuva, dos poços profundos e das águas da SABESP.

Figura 57– Concentrações de Sr (A) e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (B) no tempo, para as amostras de água subterrânea da área 1 (USP), com as amostras de chuva, dos poços profundos e da SABESP.

Figura 58— Gráficos de correlação entre razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs [Pb] ppm (A) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs [Sr] ppm (B), para as amostras de solo/rocha das duas áreas de estudo.

Figura 59– Gráficos de razões isotópicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e concentrações ([Pb] e [Sr] ppm) pela profundidade da amostras de solo/rocha da área 1 (USP).

Figura 60— $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (A) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}] \text{ ppm}$ (B), para as amostras de água dos poços, da chuva e da SABESP, bem como de rocha da área 1 (USP).

Figura 61 – Razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (A) e concentração de Pb (B) no tempo para as amostras de água subterrânea da área 2 (VE), com as amostras de chuva e das águas da SABESP.

Figura 62 – Gráficos de correlação entre razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ x $[\text{Pb}]$ ppb e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ x $[\text{Sr}]$ ppm, para as amostras de água subterrânea da área 2 (VE), com as amostras de chuva e das águas da SABESP.

Figura 63 – Concentrações de Sr (A) e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (B) no tempo, para as amostras de água subterrânea da área 2 (VE), com as amostras de chuva e da SABESP.

Figura 64 – Gráficos de razões isotópicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e concentrações ([Pb] e [Sr] ppm) pela profundidade das amostras de solo/rocha da área 2 (VE).

Figura 65 – $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (A) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]\text{ppm}$ (B), para as amostras de água dos poços, da chuva e da SABESP e de rocha da área 2 (VE). Os grupos 1 (contaminado) a 4 (não contaminado) correspondem aos grupos hidrogeoquímicos definidos no item 4.1.

5. DISCUSSÃO FINAL

Com o objetivo de estudar a recarga do aquífero raso da Cidade de São Paulo, foram coletadas amostras de água subterrânea (até 18 m de profundidade), água de chuva e da SABESP, em duas áreas de estudo, por mais de um ano hidrológico, que foram submetidas a análises químicas e isotópicas (H, O, Sr e Pb). Foram também realizadas análises químicas e isotópicas em amostras de solo/sedimento dos furos de sondagem para construção dos poços. Essas análises permitiram caracterizar o processo de interação rocha-água e a contaminação da água subterrânea nas duas regiões, estimar o processo de recarga através de três sistemas isotópicos distintos, comparar o método convencional (H e O) com os não convencionais (Sr e Pb) e avaliar a influência do tipo de ocupação urbana na recarga do aquífero.

5.1. INTERAÇÃO ROCHA-ÁGUA

Área 1 (USP)

Essa área apresentou dois tipos de águas, as mais superficiais, com composição muito influenciada pela ação antrópica, com sulfato, cloreto e amônia, e outra coletada abaixo de 6,5 m, denominada bicarbonatada sódico cálcica férrica (Anexo 4). As águas mais superficiais (4,5 m de profundidade) são mais variáveis no tempo, mais uma vez evidenciando a influência antrópica. As águas dos níveis raso e intermediário pertencem a pacotes sedimentares que estão isolados do nível mais profundo (13,5 m), por uma camada de argila de 2 a 4 m de espessura (Anexo 1A). Viviani-Lima (2007) designou que os dois primeiros níveis pertencem a um aquífero, denominado 1 (livre) e o nível mais profundo a outro aquífero denominado 2. Segundo a mesma autora, o fluxo vertical no aquífero 1 é praticamente nulo, mas com indícios de fluxo ascendente na região do poço P1C e descendente na do poço P2C. Nos poços da Raia Olímpica o gradiente hidráulico indicativo de fluxo vertical é menos evidente (Viviani-Lima, 2007). Como já foi dito anteriormente, o fluxo principal de ambos os aquíferos é horizontal e em direção à Raia Olímpica, ou seja, do CRUSP para a Raia Olímpica, ou do P2C para o P3R. Isso leva a interpretar que, apesar dos níveis intermediário e mais profundo apresentarem águas de tipos semelhantes, elas têm origens diferentes. A água que chega ao aquífero 2 não vem da porção imediatamente superior, mas pode estar envolvendo fluxos de regiões mais distantes.

A unidade litológica 3 (inserida no nível raso de amostragem de água, Anexo 1A) possui óxido de Fe, que não aparece nas unidades 4 e 5 (inseridas no nível intermediário de amostragem de água, Anexo 1A), além de quartzo, caolinita (em menor quantidade), K-feldspato, muscovita, biotita e anfibólio. Por sua vez a unidade 4 tem menos argila (caolinita) do

que a 5 (ambas inseridas no nível intermediário de amostragem), mas ambas possuem quartzo, K-feldspato, muscovita e anfibólio (Anexo 2).

Algumas relações iônicas (Anexo 4) foram calculadas para se tentar estabelecer relações da água com a rocha fonte, apesar de não se tratar de águas naturais. A relação Na/Na+Cl na grande maioria das análises é sempre maior do que 0,5, indicando que há outra fonte de Na além da halita, como a dissolução de albita, ou troca catiônica (Hounslow, 1995). Na área de estudo não foi identificada a presença de halita ou albita nos sedimentos. A relação de Ca/Ca+SO₄²⁻ forneceu valores maiores do que 0,5 para quase todas as amostras, indicando a presença de Ca por outras fontes além do gipso (CaSO₄·H₂O), como a dissolução de silicatos e carbonatos (Hounslow, 1995). No caso estudado não foi identificado nem gipso, nem carbonatos, indicando a provável dissolução de silicatos. A razão Cl/Σânions forneceu valores acima de 0,8, que com STD (Sólidos Totais Dissolvidos) acima de 100, como é o caso, indica outra fonte de cloreto que não a chuva. Esses dados também corroboram a hipótese de contaminação para a geração de alguns íons.

As possíveis reações intempéricas que ocorrem na área estudada, de acordo com os minerais identificados, estão apresentadas na tabela 13:

Tabela 14 – Reações de Intemperismo

Reações de dissolução de minerais	Fonte
$2 \text{ K-feldspato} + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} = \text{caolinita} + 2\text{K}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	Appelo & Postma, 1994
$\text{muscovita} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{caolinita} + \text{K}^+, \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+} + \text{SiO}_2$	Appelo & Postma, 1994
$2 \text{ biotita} + 10\text{H}^+ + 0,5\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{caolinita} + 2\text{K}^+ + 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH}) + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	Appelo & Postma, 1994
$\text{anfibólio} + \text{O}_2 + \text{H}^+ = \text{caolinita} + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	McBride, 1994*
$\text{caolinita} + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Sposito, 1989

* sem balanço estequiométrico

Além dessas reações ainda deve ocorrer a transformação de CO₂ gasoso em aquoso, por meio de dissolução e posterior formação de ácido carbônico com a associação de CO₂(aq) com moléculas de água.

As reações descritas acima explicam a presença de Na, K, Mg e Fe nas soluções que envolvem os grãos dessas unidades, com especial solubilização de K, mas não explicam as altas concentrações de Ca, ou as maiores concentrações de Na em relação ao K.

Também não há reações intempéricas que expliquem as altas concentrações de cloreto, nitrato, sulfato e fluoreto na região, uma vez que não há minerais ricos nesses elementos, que alterados possam gerar esses ânions, como halita (NaCl), pirita (FeS), ou fluorita (CaF₂). O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao Ca, já que não há muitos minerais ricos em Ca que gerem as altas concentrações deste cátion em solução, nem por dissolução, nem por troca iônica. A concentração média desses íons na água da chuva é muito inferior ao encontrado nas águas subterrâneas. Desta forma pode-se concluir que a presença desses elementos está ligada à contaminação antrópica, como vazamento de esgoto.

Portanto, a contaminação pode ser caracterizada pelas altas concentrações de Na, Ca, Mg, K, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻, observadas principalmente no poço P2C-4,5. A concentração de Fe⁺² é menor nesse poço em comparação com os outros no mesmo nível. Ou seja, o padrão da unidade varia de 17 a 27 mg/L de Fe em solução, mas no poço P2C-4,5 essa concentração diminui para 0,6 mg/L, sugerindo que algum processo retira Fe da solução. Contudo, os dados de FRX e descrição mineralógica não indicam a presença de óxido de Fe neste nível de amostragem. Porém, calculando os índices de saturação (IS) para cada poço estudado, através do programa Phreeqc (mencionado no item 2.3), obtiveram-se valores positivos de IS no poço P2C-4,5 para siderita (FeCO₃) e goetita (FeOOH), o que significa que esses minerais estão precipitando, explicando a diminuição do Fe em solução nesse poço. Os valores de pH e Eh indicaram ambientes estáveis para SO₄²⁻, N₂(g), Fe²⁺, e FeCO₃, caracterizando um ambiente mais reduzido.

Além de siderita e goetita, os IS também indicaram precipitação gibsita (Al(OH)₃) em todos os poços e de barita (BaSO₄) nos poços P1R e P1C, o que pode explicar as altas concentrações de Ba obtidas nesses solos.

As concentrações obtidas no poço P2C, indicam que do nível mais raso para o intermediário, ocorre diluição dos contaminantes, concordando com o fluxo descendente observado nesse poço. O único contaminante que tem a concentração aumentada é o amônio, talvez porque durante o percurso esteja ocorrendo a transformação de nitrogênio orgânico para amônio (amonificação). Isso também ocorre em direção à Raia. Do nível intermediário para o mais profundo ocorre aumento de concentração de vários íons, evidenciando um novo aporte de contaminantes nesse ponto, corroborando a idéia de que a água de recarga nesse nível tem outra origem. Processos que aumentam a concentração de enxofre na água, sem ser por dissolução de minerais (não há minerais com enxofre na área), ocorrem em ambientes oxidantes, com aumento de pH e consumo de H⁺, porém nesse nível mais profundo ocorre uma diminuição do pH em relação ao nível intermediário, não explicando o aumento de sulfato.

Nesse aquífero 2 a diluição dos contaminantes ocorre em direção à Raia; apenas o sulfato tem as concentrações aumentadas no poço próximo à Raia (P3Rc). No aquífero 1, as concentrações também diminuem na direção do fluxo, principalmente a do sulfato. Porém, os outros contaminantes (cloreto, sódio e bicarbonato) tendem a se concentrarem no nível intermediário, nas porções próximas à raia olímpica, aparentando obedecer um componente também descendente de fluxo.

Dependendo do pH da água, a argila que está em contato com a mesma pode apresentar diferente comportamento em relação à troca iônica. Se o pH da água é maior do que o ponto de carga nulo da argila (pH_{pzc} – *point zero charge*), haverá troca catiônica e se for menor, troca aniônica (Appelo & Postma, 1994). As argilas encontradas são caolinitas, cujo pH_{pzc} é 4,6. Uma vez que o pH das águas varia de 5,4 a 7,7, com maiores valores no nível

intermediário, as argilas da área tendem a favorecer a troca de cátions, com maiores capacidades de troca no nível intermediário, onde a diferença entre pH e pH_{pzc} é maior.

O aumento do Na e do Ca nos níveis intermediários também pode ser explicado pela troca iônica com o amônio, que diminui nas soluções desses mesmos níveis, uma vez que as argilas da área adsorvem cátions preferencialmente.

Parte da composição química do contaminante desta área, ou seja altas concentrações de Na, SO_4^{2-} e HCO_3^- pode ser explicada pela presença de sabão no esgoto. Os detergentes de uso domésticos são compostos por ácido sulfônico, laurilsulfato de Na, carbonato de Na, tripolifosfato de Na, enzimas, amidos e sulfato de Na.

Aliando as informações de contaminação aos valores de delta O e H pode-se observar que os poços mais impactados (P2C-4,5, P1C-4,5, P1R-4,5, P1R-7,5, P2C-7,5, P1C-7,5, P2R-4,5 e P3R-4,5) possuem maiores valores de delta ($\delta^{18}\text{O} < -5,5 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} < -39,0 \text{ ‰}$), enquanto os menos impactados (P1C-13,5, P1R-13,5 e P3R-13,5) menores valores de delta ($\delta^{18}\text{O} > -5,5 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} > -39,0 \text{ ‰}$). As únicas exceções são os poços P2C-13,5, que apesar do alto índice de contaminação, possui valores de delta menores, e o P3R-7,5 que só foi considerado contaminado pelas altas concentrações de cloreto e possui valores de delta baixos.

Não há muita relação entre a classificação hidroquímica e as razões isotópicas de Pb, o que é possível perceber é que as amostras mais contaminadas (indicação da hidroquímica) possuem maiores concentrações de Pb e razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em torno de 0,836 – 0,842. Uma exceção é o poço P2C-13,5 que apresenta baixa concentração média de Pb (0,012 ppb) e razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ média de 0,839, semelhante à dos poços mais impactados. As razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ não apresentaram correlação com a contaminação identificada pela hidroquímica, além disso, os poços mais rasos (todos com alto índice de contaminação) apresentaram as menores concentrações de Sr. Essa falta de uma clara relação entre os diferentes tipos de água e as razões isotópicas de Pb podem refletir a variedade da composição isotópica das diversas fontes.

As amostras da área 1 foram separadas em três conjuntos, de acordo com a concentração dos contaminantes e as assinaturas isotópicas: i) amostras mais contaminadas e com maiores valores de delta ($\delta^{18}\text{O} > -5,2 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} > -39,0 \text{ ‰}$) (P2C-4,5, P1C-4,5, P1R-4,5, P1R-7,5 e P2R-4,5); ii) amostras medianamente contaminadas com maiores valores de delta ($\delta^{18}\text{O} > -5,7 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} > -39,0 \text{ ‰}$) (P2C-13,5, P2C-7,5, P1C-7,5 e P3R-4,5); iii) amostras menos contaminadas e com menores valores de delta ($\delta^{18}\text{O} < -5,2 \text{ ‰}$ e $\delta\text{D} < -41,0 \text{ ‰}$) (P1C-13,5, P1R-13,5 e P3R-7,5 e P3R-13,5). Na figura 66 pode-se observar a distribuição desses grupos em relação as possíveis fontes, em um gráfico de $\delta^{18}\text{O}$ vs δD . As amostras menos contaminadas são mais empobrecidas em isótopos pesados (Figura 66). Sem considerar as amostras do poço P2C, as amostras podem ser agrupadas pela profundidade: a) amostras rasas (4,5 m de

profundidade), medianamente contaminadas e com valores de delta O e H menos negativos; b) amostras médias (7,5 m de profundidade), altamente contaminadas e com valores de delta O e H menos negativos; e c) amostras menos contaminadas (13,5 m de profundidade), com valores de delta O e H mais negativos.

Figura 66 – Diagrama δD vs $\delta^{18}O$ para os valores médios das amostras de água da área 1 (USP) de acordo com os grupos definidos pelo grau de contaminação e assinatura dos isótopos de H e O. Nota: mpcs = média ponderada pela chuva no período seco; mpcu = média ponderada pela chuva no período úmido; ch 100 mm = média ponderada para meses com mais de 100 mm; ch pon total = média ponderada para todos os meses (1 ano); ch enr iso = média pelo enriquecimento isotópico; LMWL = Local Meteoric Water Line (Dias, 2005)

Área 2

Segundo Viviani-Lima (2007), essa área é dividida em dois sistemas aquíferos: o primeiro (Aquífero 1) corresponde às unidades geológicas 1 e 4, já o segundo (Aquífero 2) está relacionado às unidades 2 e 5 (Anexo 1B). No aquífero 1 o fluxo é de montante para jusante, em direção ao Rio Aricanduva, com convergência para o vale da micro-bacia (Viviani-Lima, 2007) e presença de algum fluxo vertical descendente. O aquífero 2 também apresenta fluxo em direção ao Rio Aricanduva, mas com menor gradiente hidráulico e aqui o fluxo vertical não é tão evidente (Viviani-Lima, 2007).

Nessa área a interação da água com a rocha é menos evidente, assim como a relação entre o fluxo e possível diluição de contaminantes. Não há apenas uma fonte de contaminação, como na área 1. Aqui as fontes são espalhadas tanto no espaço horizontal quanto no vertical.

Os tipos de água da área 2 (Anexo 4) não variam de acordo com a litologia ou ao aquífero ao qual pertencem. Um mesmo aquífero apresenta águas de tipos diferentes. O

cloreto aparece na classificação de quase todas as águas da região, mas o nitrato apenas em alguns níveis mais rasos (P4Va, P5Vb e P9Va). Não é possível relacionar maiores contaminações apenas aos níveis mais rasos, ou às unidades mais superficiais. A unidade 5 (mais profunda) apresenta concentrações de cloreto iguais ou maiores do que as unidades mais rasas como a 1 (mais argilosa) ou a 2 (semelhante a 5, mas de menor granulometria).

Tomando o poço P4V-15 como o mais limpo da área, pois apresenta as menores concentrações dos íons comumente usados para caracterizar contaminações antrópicas, pode-se definir que íons como Na, Ca, Mg, K e HCO_3 também podem ser provenientes de contaminação, além do cloreto, nitrato e sulfato. Diferentemente da USP, nesta área o fluoreto não apresenta valores anômalos e não é indicativo de contaminação antrópica.

As relações iônicas obtidas (Anexo 4), apesar de não incluírem a sílica, foram feitas para estabelecer padrões. A relação de cálcio sobre cálcio e sulfato forneceram valores maiores do que 0,5 para todas as amostras, indicando outra fonte de cálcio além da alteração de gipso, carbonatos e silicatos. Os valores de TDS (Sólidos Totais Dissolvidos) acima de 500 mg/L, obtidos para alguns poços, confirmam a origem de cloreto e outros elementos de contaminação, uma vez que na região não ocorre intemperismo de rochas carbonáticas, ou intrusão de água marinha. A relação de cloreto sobre o somatório de ânions demonstrou ser um bom indicador para a contaminação de cloreto, indicando o poço P9Vb como o mais rico em cloreto em relação aos outros ânions.

Os minerais identificados na área 2 são praticamente os mesmos da área 1 (Anexo 2), com a inclusão de calcita, dolomita e gipsita. Do mesmo modo que na USP, o intemperismo desses minerais não é suficiente para explicar a composição química da água, tanto por causa da influência da contaminação antrópica nessa contaminação, quanto pelo tempo de residência dessas águas. Calcita e dolomita só foram identificadas pelas análises por DRX no poço P1V, mas o cálculo de IS só indicou precipitação de dolomita no poço P2Va.

As simulações feitas com o PHREEQC indicaram a precipitação de alguns minerais como a barita (BaSO_4), nos poços P2V, P5V, P9V. Desses, apenas o P5V não apresentou correspondente contaminação de bário nos solos analisados. Em todos os poços amostrados há precipitação de gipsita, goetita e hematita. Hidróxido de ferro III (Fe(OH)_3) precipita nos poços P1Vb, P3Va, P5Vb, P6Va, P7Va e b e P8Va e c, preferencialmente nas unidades 1 e 2. Ainda foram observadas precipitações de fluorita, rodocrosita, alunita, siderita e dolomita nos poços P1V, P2V, P3V e P9V, todos na porção mais sul e jusante da micro bacia. Essas precipitações não foram detectadas pelo métodos usados na identificação dos minerais do solo.

Comparando as médias das concentrações do período chuvoso (janeiro a abril de 2004 e novembro/04 a março de 2005) e do seco (maio a outubro de 2004), os poços P1Va, P2Va e b, P3Va, P4Va e b, P8Va,b e c, P9Va e b e P10Vb não apresentaram variações, mas os outros

poços apresentaram diferenças significativas entre as concentrações dos dois períodos. Nos poços P3Vb, P6Va, P1Vb e c, houve aumento de sulfato e nitrato no período de chuvas. Os poços P5Vb, P6Vb, P7Va e b apresentaram diminuição das concentrações de sulfato, nitrato e cloreto. O P2Vc apresentou aumento de nitrato e diminuição de sulfato com as chuvas e o P10Va o contrário.

Observando as concentrações dos indicadores de contaminação (sulfato, nitrato e cloreto), foi possível definir que exceto os poços P4V-15 e P8V-15, todos apresentam contaminação de cloreto, mas há um diferencial que é o nitrato (Anexo 3). Há poços com cloreto e com nitrato e poços com cloreto e sem nitrato. Os poços sem nitrato (baixas concentrações) estão em profundidades maiores do que os com maiores concentrações de nitrato, indicando a presença de condições mais redutoras em porções mais profundas e o provável processo de redução do nitrato. Segundo Appelo & Postma (1994), o único meio de remover o nitrato da água subterrânea é por meio de redução. O processo de diluição também iria afetar os outros elementos, o que não acontece, principalmente com o cloreto. Não é em todos os poços que essa condição mais redutora é acompanhada pela diminuição do Eh, mas ocorre aumento de amônio nos ambientes mais redutores, indicando um processo de desnitrificação, como já observado por Viviani-Lima (2007).

O nitrogênio proveniente do efluente, rico em amônio, durante o percurso na zona não saturada, entra em contato com o oxigênio, provocando a nitrificação, ou seja a transformação do amônio em nitrito e depois em nitrato. Esse processo é mais evidente na área 2, do que na 1, porque aqui a espessura da zona não saturada é maior. Já na zona saturada, esse nitrato, com o aumento da profundidade, encontra ambientes mais redutores e se reduz.

A diminuição de amônio, e o aumento de sódio nos mesmos poços (P1V, P3V, P7V e P10V), com o aumento da profundidade, pode indicar ainda a ocorrência de troca iônica (amônio substituindo sódio) nas caolinitas, uma vez que o pH_{pzc} dessas argilas favorece a troca de cátions e não de ânions.

Na área 2 também pode-se explicar parte da composição química da contaminação, pela presença de sabão no esgoto.

Os isótopos estáveis em conjunto com a hidroquímica possibilitaram a classificação das amostras dos poços em quatro grupos distintos: 1) amostra menos contaminada, sem cloreto e sem nitrato, com $\delta\text{D} < -40\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} < -6,0\text{‰}$ (P4V-15 e P8V-15); 2) amostra contaminada, com cloreto e com nitrato, $\delta\text{D} > -39\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} > -5,5\text{‰}$ (P1V-3, P2V-3, P3V-6, P6V-4, P9V-4,5, P10V-7,5); 3) amostra contaminada, com cloreto e com nitrato, $\delta\text{D} < -40\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} < -5,5\text{‰}$ (P1V-9, P4V-7,5, P5V-8,7, P6V-18, P7V-6, P8V-7,5); 4) amostra contaminada reduzida, com cloreto, sem nitrato, com δD entre -40 e -43‰ e $\delta^{18}\text{O} > -5,3\text{‰}$ (P1V-13,5, P2V-7,5, P2V-12, P3V-15,

P7V-15, P8V-12, P9V-9, P10V-15). Essa caracterização será utilizada para cálculo de mistura das diferentes fontes. Na Figura 67 é possível observar

Na área 2 também há falta de correlação entre esses grupos definidos pela hidroquímica e as razões isotópicas, uma vez que amostras do mesmo grupo apresentam razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ bem distintas (0,844 e 0,839, para as amostras do grupo 1). Isso também podem indicar a variabilidade da composição química das fontes da água subterrânea nessa área de estudo.

Figura 67 – Diagrama δD vs $\delta^{18}\text{O}$ para os valores médios das amostras de água da área 2 (VE) de acordo com os grupos definidos pelo grau de contaminação e assinatura dos isótopos de H e O. Nota: mpcs = média ponderada pela chuva no período seco; mpcu = média ponderada pela chuva no período úmido; ch 100 mm = média ponderada para meses com mais de 100 mm; ch pon total = média ponderada para todos os meses (1 ano); ch enr iso = média pelo enriquecimento isotópico; LMWL = Local Meteoric Water Line (Dias, 2005)

5.2. ESTIMATIVA DE RECARGA

Para responder aos objetivos do trabalho, expostos no item 1, é necessário identificar as fontes antrópicas e naturais, e caracterizá-las para cada sistema isotópico. No caso do estudo de recarga de águas subterrâneas, a fonte natural é a água de chuva e a fonte antrópica é o vazamento das redes de abastecimento (amostrado) e esgoto (não amostrado).

Os resultados obtidos nesse trabalho indicaram a presença de mais de duas fontes para a origem das águas subterrâneas rasas, nas duas áreas de estudo. Também foi possível observar que em todos os sistemas isotópicos as amostras dos poços se encontram muito

mais próximas das características isotópicas das contribuições antrópicas do que das naturais, nas duas áreas de estudo.

Observando os gráficos de isótopos estáveis (Figuras 39 a 41, 44 a 46, 66 e 67) pode-se observar que não há como explicar a composição isotópica das águas dos poços apenas considerando a média ponderada para as chuvas com precipitações maiores do que 100 mm e a água da SABESP. Também é possível observar que independentemente do período climático que a amostra de água subterrânea foi coletada, sua composição isotópica está sempre entre as diferentes composições isotópicas da chuva, principalmente na área 1. As médias ponderadas para todos os meses de coleta e a para os meses com precipitações maiores do que 100 mm, são semelhantes às médias do período úmido. Na área 1, a média do período úmido não caracteriza um membro final, por isso também considerados possíveis *end-members* a média das composições isotópicas das chuvas mais enriquecidas e das mais empobrecidas em isótopos pesados. Na área 2 isso não acontece. Outro possível *end-member* considerado foi a média isotópica das amostras da água da SABESP, que não foram analisadas em grande número, mas que se mostraram menos variáveis no tempo, do que as chuvas. Na área 1, também foram considerados *end-members* as amostras de água dos dois poços profundos, que também possuem composições isotópicas pouco variáveis no tempo e, portanto, foram utilizadas as suas médias isotópicas. Para os isótopos estáveis a composição isotópica das amostras mais contaminadas não atuam como *end-member*, pois apresentam composições semelhantes às da SABESP e dos poços do nível mais raso. Já no caso dos isótopos radiogênicos, as composições das amostras mais contaminadas são bem diferentes das amostras da SABESP, e poderiam ser consideradas como um *end-member* nas duas áreas de estudo. É importante salientar que a assinatura dos isótopos estáveis das amostras da SABESP (água limpa), é semelhante à do esgoto (água contaminada), enquanto que as assinaturas dos isótopos de Pb para essas duas fontes são distintas.

As assinaturas isotópicas da água da zona não saturada da área 1 (dados dos lisímetros) foram utilizadas para simulações, com o intuito de comparar com os resultados sem essa fonte. Porém, como não há análises isotópicas de Sr e Pb dessas amostras, esses dados não serão usados para a comparação dos três sistemas isotópicos em estimativa de recarga.

A divisão das amostras de água de acordo com suas características químicas e isotópicas possibilitou a obtenção de grupos mais homogêneos, com médias mais representativas do conjunto, do que a divisão por profundidade ou por unidade geológica, principalmente para os isótopos de O e H (área 2). Além disso, há pouca variação das razões isotópicas de Pb e Sr, em relação aos três meses analisados, e as variações sazonais apresentadas nos poços não correspondem à mesma variação das chuvas do mesmo período, mas provavelmente à mistura de chuvas de períodos anteriores. Diante dessas observações, optou-se por trabalhar com valores médios, para a assinatura das misturas (água subterrânea).

Para efeito de caracterização numérica e comparação entre os métodos, foram utilizados como *end-members* as médias isotópicas das amostras mais contaminadas, os poços profundos (no caso da USP), amostras de água da SABESP e as de chuva. Dessa forma, foram consideradas fontes de recarga antrópica as composições isotópicas dos poços mais impactados e as da SABESP, enquanto as naturais, as da chuvas e dos poços profundos.

Para os cálculos de mistura das fontes é importante assumir que os elementos envolvidos no cálculo são conservativos, ou seja, que não há perdas ou ganhos de elementos na mistura, por reações químicas, como formação de precipitados insolúveis, adsorção de íons nas superfícies minerais e dissolução de minerais e remoção dos íons resultantes (Faure & Mensing, 2005). Sendo assim, as razões isotópicas de Pb e Sr são mais indicadas para tais cálculos, uma vez que não se alteram por processos químicos superficiais, do que os isótopos de H e O que fracionam em reações de superfície.

Segundo Faure & Mensing (2005), pode-se aplicar o cálculo de mistura para cada amostra de água, porque a abundância de diferentes componentes na mistura pode variar regionalmente e até em profundidade.

Matematicamente a razão isotópica da mistura será resultado da soma das razões das possíveis fontes ponderadas pela concentração das mesmas. Para o cálculo da mistura de duas fontes a fórmula é:

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_M = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_A \times f_A \left(\frac{[\text{Sr}]_A}{[\text{Sr}]_M}\right) + \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_B \times (1 - f_A) \left(\frac{[\text{Sr}]_B}{[\text{Sr}]_M}\right)$$

onde: M = mistura; A = componente A; B = componente B; $[\text{Sr}]$ = concentração de Sr; f_x = abundância de determinado componente (%); $f_A + f_B = 1$

No caso de isótopos estáveis a fórmula usada é semelhante à essa, mas envolve os valores de deltas, sem as concentrações dos elementos (Faure & Mensing, 2005):

$$\delta_M = f_A \delta_A + f_B \delta_B, \text{ onde } f_A + f_B = 1$$

Quando se usa apenas um sistema isotópico (O ou H) e duas possibilidades de fontes, há duas equações e duas incógnitas, sendo possível a resolução do sistema. Mas quando o número de equações (sistemas isotópicos) é menor do que as possíveis fontes, o sistema é matematicamente indeterminado. Por exemplo, se há três possíveis fontes deve-se usar pelo menos dois sistemas isotópicos, que fornecerão uma equação para cada sistema, além da equação que relaciona a soma dos fatores a 100%, totalizando três equações para três incógnitas.

O programa *IsoSource*, desenvolvido por Phillips & Gregg (2003), utiliza-se de processos de iteração matemática, para calcular uma gama de variações de todas as possibilidades de contribuição de cada fonte e fornece uma estatística das possibilidades, para

problemas com mais de 2 ou 3 fontes. O programa funciona basicamente com 4 etapas: 1ª) criar iterativamente cada combinação possível das proporções das fontes (a soma deve ser 100%), por pequenos incrementos como 1% ou 2%; 2ª) a combinação possível gerada calcula uma composição isotópica para a mistura, de acordo com as equações convencionais apresentadas acima; 3ª) essa composição prevista é comparada com a real, se forem iguais ou a diferença estiver dentro de uma pequena tolerância, como $\pm 0,1\%$, a combinação das proporções de fontes prevista na primeira etapa é possível e é armazenada no banco de dados; 4ª) é feito um tratamento estatístico nessas proporções possíveis, com máximos, mínimos, médias e histogramas. O único problema é que o programa não considera as concentrações dos elementos.

As maiores concentrações de Pb estão ligadas às amostras de água subterrânea mais contaminadas ou às amostras de água de chuva. Utilizando as razões isotópicas das amostras mais contaminadas, que possuem assinaturas isotópicas mais similares a dos poços do que da chuva, no cálculo de mistura, sem levar em consideração a concentração, resulta-se na subvalorização da chuva como fonte de recarga.

Área 1

Na Figura 68A, B e C é possível observar a distribuição dos pontos considerados *end-members*, para os isótopos de O, H, Pb e Sr, em comparação com a distribuição das composições isotópicas médias de cada grupo hidroquímico (item 5.1). Os isótopos estáveis são os que apresentaram os resultados mais alinhados segundo uma reta, mas mesmo assim não é possível formar misturas com as composições encontradas para as águas subterrâneas da região apenas considerando dois membros finais.

A composição das misturas usadas nos cálculos foram as médias para grupos de características hidroquímicas semelhantes, conforme o apresentado no item 5.1. As simulações feitas utilizando a média dos poços por profundidade, forneceram estimativas de recarga semelhante, à feita utilizando as médias por grupos hidroquímicos.

Os resultados para os isótopos de H e O, sem considerar e considerando a amostra mais contaminada como *end-member*, são semelhantes. Como para os isótopos de Pb e Sr é fundamental a presença desse *end-member* para o cálculo, a comparação entre os resultados dos três sistemas isotópicos será feita com cálculos usando seis membros finais: água da SABESP, amostra mais contaminada, água de chuva do período seco, água de chuva do período úmido, poço profundo P1G e poço profundo P2G.

No caso das amostras de chuva, quando são utilizadas as assinaturas isotópicas de H e O das chuvas mais enriquecidas e das mais empobrecidas, em comparação com as médias dos períodos seco e úmido, apenas se diminui a contribuição da chuva em relação às outras fontes. Como a recarga está associada à quantidade de chuva e os períodos seco e úmido

também, optou-se por utilizar as médias desses dois períodos como assinatura isotópica de membros finais.

Nas diversas simulações feitas a inclusão das assinaturas isotópicas dos lisímetros gera uma contribuição de 10 a 20 % desta fonte na recarga, o que implicou em uma redução de aproximadamente 10% na recarga antrópica.

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados para cada sistema isotópico, de dois modos, um que inclui resultados para todas as fontes utilizadas (cálculos 1) e outro que apresenta os resultados de acordo com recarga antrópica e natural (cálculos 2). Os isótopos de H e O indicaram maior recarga natural para os três grupos, sendo que há aumento da contribuição natural quando se vai do grupo 1 para o 3 (64, 66 e 79%, com correção). Os isótopos de Sr indicaram uma contribuição natural muito maior para todos os grupos (sem e com correção), comparada àquela indicada pelos isótopos de H e O. Mesmo no nível mais raso e mais contaminado os isótopos de Sr indicaram 82% de recarga natural, o que deveria ser esperado para os níveis com menor contaminação. Além disso, a recarga natural (chuva), que poderia influenciar o nível mais raso, possui baixas concentrações de Sr, para permitir que a assinatura isotópica dessa fonte natural se sobressaia em relação às antrópicas, por isso esse número é questionável.

Já os isótopos de Pb indicaram o contrário (Tabela 15), a maior contribuição é a antrópica e aumenta com a profundidade. Isso ocorre por causa da maior afinidade entre as razões isotópicas de Pb das amostras com a amostra mais contaminada, mas essa não é 100% antrópica. Assim, como a amostra mais contaminada não representa 100% o esgoto, foram usadas as concentrações médias de sulfato nessa amostra (32,5 ppm), no esgoto (73,1 ppm) e na água da SABESP (5,2 ppm), para determinar quanto dessa amostra corresponde ao esgoto. No caso da área 1, a amostra P2C-4,5 representa 53,2% do esgoto. As proporções de recarga por esgoto são então corrigidas em função dessa porcentagem e a diferença entre esse resultado corrigido (esgoto corrigido, Tabela 15) e sem correção (esgoto na Tabela 15) é interpretado como sendo uma recarga natural (natural da correção, Tabela 15). A soma das fontes chuva, esgoto, SABESP e poços profundos deve ser 100%. Quando utilizada a porcentagem de esgoto corrigida, ao invés do esgoto sem correção, deve se incluir no somatório a porcentagem do natural advindo da correção.

Para o sistema isotópico de Sr, a correção praticamente não alterou as proporções de recarga antrópica e natural, uma vez que a porcentagem de esgoto indicada sem a correção chega a apenas 10% do total da recarga. A maior parte da recarga, no caso do Sr, é dada pelos poços profundos (natural). No caso dos isótopos de Pb as novas proporções de mistura se tornaram semelhantes aos determinados pelos isótopos estáveis sem a correção destes e principalmente no nível mais raso. Nos outros níveis, a contaminação natural detectada pelo sistema isotópico de Pb é maior do que a antrópica, depois da correção. A diferença desse

sistema (Pb) para o de H e O é que ao invés de aumentar a recarga natural quando se passa do grupo 1 para o 3, ela diminui. Como há evidência hidroquímica de contribuição antrópica também nos níveis mais profundos (Grupo 3), principalmente no nível de 7,5 m (Grupo 2), com maiores concentrações de contaminantes do que o nível mais raso (Grupo 1, sem amostra P2C-4,5), interpreta-se que as proporções dos isótopos de Pb são mais coerentes.

Tabela 15 – Estimativa da recarga para a área 1

Cálculos 1				Cálculos 2			
Grupo 1	H e O	Pb	Sr	Grupo 1	H e O	Pb	Sr
Sabesp	24%	4%	9%	natural	54%	19%	82%
chuva	24%	15%	17%	antrópico	47%	81%	18%
esgoto	22%	78%	10%	natural corrigido	64%	55%	86%
poços profundos	30%	4%	65%	antrópico corrigido	36%	45%	14%
esgoto corrigido	12%	41%	5%				
natural da correção	10%	36%	4%				
Grupo 2	H e O	Pb	Sr	Grupo 2	H e O	Pb	Sr
Sabesp	21%	3%	7%	natural	55%	15%	85%
chuva	25%	14%	14%	antrópico	45%	85%	16%
esgoto	24%	82%	8%	natural corrigido	66%	54%	88%
poços profundos	30%	2%	70%	antrópico corrigido	34%	46%	12%
esgoto corrigido	13%	44%	4%				
natural da correção	11%	38%	4%				
Grupo 3	H e O	Pb	Sr	Grupo 3	H e O	Pb	Sr
Sabesp	13%	0%	10%	natural	72%	7%	80%
chuva	32%	7%	19%	antrópico	28%	93%	20%
esgoto	15%	93%	11%	natural corrigido	79%	51%	85%
poços profundos	40%	0%	61%	antrópico corrigido	21%	49%	15%
esgoto corrigido	8%	49%	6%				
natural da correção	7%	44%	5%				

Notas: grupo 1, 2 e 3 como definido no item 5.1; as nomenclaturas das fontes e correções estão explicadas no texto acima.

Também é possível observar (Tabela 15) que para o sistema O-H as contribuições da SABESP e do esgoto na área 1 são semelhantes nos dois primeiros grupos (amostras até 7,5 m de profundidade), enquanto que os sistemas isotópicos de Pb e Sr indicam uma contribuição muito maior do esgoto do que da SABESP.

Área 2

A distribuição dos pontos considerados *end-members*, para os isótopos estudados, em comparação com as amostras dos poços, pode ser observada na Figura 69. Os dados isotópicos de H e O também definiram melhor uma reta do que os isótopos de Sr e Pb, mas não é possível admitir que só as chuvas dos períodos úmido e seco são responsáveis pela

composição da mistura (água subterrânea), uma vez que a contaminação já foi descrita nos itens anteriores. Com relação aos dados de isótopos de Pb só há um *trend* de mistura se as amostras mais contaminadas forem consideradas *end-members*.

Além das médias isotópicas das chuvas dos dois períodos, também foram usados como *end-members* a média da SABESP e três médias das amostras mais contaminadas (P5V-8,7, P2V-3 e P9V-4,5). Para as misturas foram calculadas as médias de cada grupo hidroquímico (1 a 4, sendo o 1 o de amostras menos contaminadas), definidos pela química e pelos isótopos estáveis no item 5.1.

Na VE, sem considerar as amostras mais contaminadas no cálculo de recarga usando isótopos de H e O, ocorre uma supervalorização da recarga natural, indicando maiores porcentagens deste tipo de recarga para os grupos 1 e 3, que possuem altos índices de contaminação antrópica. Com a inclusão dos *end-members* de contaminação por esgoto, os valores se tornaram mais coerentes com a realidade hidroquímica (esses são os dados apresentados na Tabela 16).

Na Tabela 16 estão apresentados os cálculos de recarga para a área 2, também apresentados de acordo com as fontes consideradas e em termos de recarga natural e antrópica. As nomenclaturas utilizadas são as mesmas da Tabela 15, explicada no item anterior. Os isótopos estáveis indicaram o grupo 1 como o com maior contribuição natural (74%), estando de acordo com a hidroquímica (são as amostras menos contaminadas). Depois vem os grupos 3 e o 4, com mais de 60% de contribuição natural. O grupo 2 (o com maior índice de contaminação) apresentou maior contribuição antrópica (69%). Esses resultados são condizentes com a hidroquímica.

Os isótopos de Sr apresentaram contribuição antrópica maior do que 70% para todos os grupos, inclusive o 1 (menor contaminação). Esses dados, são semelhantes aos fornecidos pelos isótopos de Pb e também indicam a necessidade de uma correção, do mesmo modo como foi feita na área 1. Nessa área, as amostras mais contaminadas representam 71,2% do esgoto. Após a correção, os resultados do sistema isotópico do Pb, houve uma aproximação dos resultados com aqueles obtidos usando os dados de isótopos estáveis.

Tabela 16 – Estimativa da recarga para a área 2

Grupo 1	H e O	Pb	Sr	Grupo 1	H e O	Pb	Sr
Sabesp	14%	3%	10%	natural	67%	6%	20%
esgoto	26%	91%	70%	antrópico	40%	94%	81%
chuva	67%	6%	20%	natural corrigido	74%	33%	40%
esgoto corrigido	19%	65%	50%	antrópico corrigido	33%	68%	60%
natural da correção	8%	26%	20%				
Grupo 2	H e O	Pb	Sr	Grupo 2	H e O	Pb	Sr
Sabesp	8%	4%	14%	natural	13%	8%	26%
esgoto	61%	85%	60%	antrópico	69%	89%	74%
chuva	13%	8%	26%	natural corrigido	31%	33%	44%
esgoto corrigido	43%	60%	43%	antrópico corrigido	51%	65%	56%
natural da correção	18%	24%	17%				
Grupo 3	H e O	Pb	Sr	Grupo 3	H e O	Pb	Sr
Sabesp	19%	9%	13%	natural	53%	18%	25%
esgoto	37%	76%	62%	antrópico	55%	85%	75%
chuva	53%	18%	25%	natural corrigido	63%	40%	43%
esgoto corrigido	26%	54%	44%	antrópico corrigido	45%	63%	57%
natural da correção	11%	22%	18%				
Grupo 4	H e O	Pb	Sr	Grupo 4	H e O	Pb	Sr
Sabesp	9%	3%	8%	natural	59%	11%	15%
esgoto	32%	87%	77%	antrópico	41%	89%	85%
chuva	59%	11%	15%	natural corrigido	68%	36%	37%
esgoto corrigido	23%	62%	55%	antrópico corrigido	32%	64%	63%
natural da correção	9%	25%	22%				

Nota: grupos de acordo com o definido no item 5.1

Uma vez que o mesmo método de cálculo foi aplicado aos três sistemas isotópicos, com as mesmas fontes e misturas, os resultados servem para comparar os diferentes resultados obtidos.

Os isótopos de Pb (com correção) indicaram maior contribuição antrópica do que os isótopos de H e O, para o grupo 1, considerado o de amostras menos contaminadas. Os resultados de Pb e Sr foram mais semelhantes nessa área estudo do que na área 1.

Os isótopos estáveis apresentaram proporções diferentes das fontes SABESP e esgoto, mas o sistema isotópico de Pb apresentou diferenças maiores entre essas duas fontes.

Figura 68 – Gráficos de δD vs $\delta^{18}O$ (A), $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs $^{207}Pb/^{206}Pb$ (B) e $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs $1/[Sr]$ ppm (C), para comparar a distribuição das amostras de água subterrânea (valores médios de cada poço), com os possíveis *end-members* da área 1 (USP).

Figura 69 – Gráficos de δD vs $\delta^{18}\text{O}$ (A), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (B) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]\text{ppm}$ (C), para comparar a distribuição das amostras de água subterrânea (valores médios de cada poço), com os possíveis *end-members* da área 2 (VE).

5.3. INTEGRAÇÃO DA DISCUSSÃO

As diferenças entre as duas regiões de estudo são: idades de ocupação (área 2 é mais antiga), impermeabilização da superfície (área 2 é mais impermeabilizada), inclinação do terreno (área 2 é mais inclinada). Portanto, na área 2 é mais provável o vazamento da rede de distribuição e captação e o escoamento superficial é favorecido em detrimento à infiltração direta.

Os resultados físico-químicos das amostras de água subterrânea mostraram que a maioria dos poços está impactada, principalmente os níveis mais rasos e alguns intermediários. Destacam-se os poços P2C (USP), P2V, P5V e P9V (VE).

Na área 1, o poço P2C (todos os níveis) foge à regra de comportamento hidroquímico observada em todos os poços da mesma área, uma vez que os níveis intermediários de todos os outros poços são os que apresentam os valores anômalos (Anexo 3) e no P2C esses valores estão nos níveis superior ou inferior. O comportamento hidroquímico diferente do nível 7,5, está muito mais ligado à dispersão dos contaminantes de P2C e direção do fluxo, do que a diferença vertical na geologia e fluxo vertical da água subterrânea.

Na área 2 os poços mais impactados foram: P5Vb, P2Va, P9Va, P2Vc e P2Vb. São também os poços com as maiores concentrações de sulfato e as razões isotópicas de Pb mais extremas, que poderiam indicar a presença de mais *end-members*.

As diferenças nas composições dos isótopos radiogênicos, das fontes estudadas, aliadas à caracterização hidroquímica, permitiram a realização de um estudo de recarga mais detalhado do que aquele obtido somente com a utilização de dados de isótopos estáveis. Há diferenças significativas entre a composição isotópica das rochas e das soluções de intemperismo, o que indica a não interação da rocha com a água subterrânea para a geração das suas composições isotópicas.

A grande variação mensal de concentrações, de acordo com o período climático, pode indicar que as águas subterrâneas mudam de características e, portanto possuem fontes diferentes em diferentes períodos, ou melhor, recebem mais ou menos influência de suas fontes de recarga. Com certeza há um outro fator, além da água de chuva e da água da SABESP influenciando na composição isotópica da recarga desses aquíferos. O esgoto tem uma composição bem mais variável do que essas duas fontes apontadas. Aparentemente há uma grande influência do efluente na recarga e na composição das águas subterrâneas da Cidade de São Paulo, mas infelizmente esse é um parâmetro muito variável em pequenos intervalos de tempo e de difícil amostragem.

A presença de Pb na água subterrânea é maior na área 2 do que na área 1, ao contrário do Sr, talvez porque a área 2 esteja mais próxima à região de indústrias e de aeroporto, que emitem mais Pb para a atmosfera. Por outro lado, há a questão da mobilidade do Pb. O Pb da atmosfera tem que passar por diferentes meios até atingir o nível d'água do aquífero e nesse

caminho ele pode ficar adsorvido em óxidos, matéria orgânica ou precipitar. Talvez esses obstáculos sejam menores na área 2.

A composição isotópica da chuva tanto na USP, quanto na VE, reflete a composição dos particulados (poeira inalável, com partículas menores do que $10\ \mu\text{m}$ – PM_{10}) da atmosfera (Aily, 2001), que por sua vez refletem a e combustíveis e emissões industriais. As maiores concentrações de Pb na chuva não refletem o período climático, mas sim o acúmulo de poluição antes da chuva amostrada.

Os isótopos de H e O indicaram que as chuvas em São Paulo recebem influência tanto da quantidade de chuva, quanto da origem da massa de ar.

As águas de escoamento superficial (chuva que lava a superfície impermeável antes de infiltrar) não foram estudadas e estas ocorrem com maior frequência na área 2, mais impermeabilizada e mais inclinada, atingem o aquífero pelo vazamento do sistema de captação das mesmas. Esse processo deve ser mais importante na área 2 do que na 1, onde predomina a recarga direta.

O maior número de amostras analisadas para isótopos estáveis representa uma média mais confiável do que a média obtida com as três análises de isótopos radiogênicos para cada amostra (poços e chuva). Porém os resultados de isótopos estáveis são mais variáveis no tempo do que as razões isotópicas de Pb ou Sr.

É evidente que as fontes amostradas não são suficientes para explicar as composições isotópicas obtidas, tanto de estáveis, quanto de radiogênicos.

A recarga calculada pela razão isotópica de Sr não se mostrou condizente com os cálculos feitos com os isótopos estáveis. A recarga natural é bem maior do que a antrópica, contrário ao indicados pelos isótopos de Pb, H e O. Nessas áreas urbanas de alta contaminação e pouca interação com a rocha, os isótopos de Sr não foram bons indicadores da recarga.

Na área 1, a recarga natural calculada por isótopos de H e O possui uma média de 70%, para os três grupos de água, enquanto na área 2 esse valor cai para 59%. Os isótopos de Pb forneceram médias de 53% e 35%, respectivamente para as áreas 1 e 2, de recarga natural. Esses dados mostram que a área dois possui de 10 a 20 % mais recarga antrópica do que a área 1.

Para recarga de aquíferos em áreas metropolitanas, onde a contaminação antrópica contribui substancialmente para a recarga dos aquíferos, isótopos de Pb são importantíssimos, já que permitem identificar estas fontes.

Recomendações

Um dos problemas encontrados foi a não amostragem e análise do esgoto das duas áreas. Também não foi feita análise de cloreto e sulfato em todas as fontes (chuvas e esgoto), o que possibilitaria fazer um balanço de massa com esses ânions e calcular a recarga.

Outro problema é que as duas áreas deveriam ser semelhantes, para se comparar a recarga, mas possuem inclinação do terreno diferente e pertencem a formações geológicas diferentes (apesar de serem sedimentos Terciários aluvionares).

6. CONCLUSÕES

Metodologia

Os procedimentos utilizados para as análises isotópicas de Pb e Sr se mostraram eficientes. Para implantação desses procedimentos químico-analíticos, em águas subterrâneas com baixa concentração desses elementos, foram realizados testes que indicaram maior reprodutibilidade de razões isotópicas de Pb nas amostras de água que foram: i) filtradas e acidificadas, antes do ataque químico; ii) evaporadas e o resíduo foi submetido a ataque total (HCl, HNO₃ e HF); e iii) purificadas em colunas Biorad, com resina AG1-X8 (Anexo 7).

As amostras de solos submetidas à dissolução em estufa e microondas apresentaram diferença absoluta de 0,0006, nas razões isotópicas de ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, indicando resultados praticamente equivalentes. A vantagem do uso de microondas para a dissolução é a rapidez na dissolução, enquanto a estufa leva 5 dias para dissolução da amostra com HCl e HNO₃ (só a primeira etapa, depois há ainda a etapa com dissolução por HF), o microondas leva algumas horas (entre aquecimento e resfriamento).

Material Geológico

A geoquímica dos solos não indicou a presença anômala de nenhum elemento observado na água subterrânea, como o flúor ou o enxofre dos sulfatos. Algumas concentrações de Ba e Co encontradas na área 1 são superiores aos valores de intervenção da CETESB para os solos. Os índices de saturação indicaram a precipitação de barita nos mesmos poços em que foi detectada a alta concentração de Ba no solo. Portanto, essa alta concentração de Ba no solo pode ser um processo natural da química das águas subterrâneas.

Na área 2 também houve indicação de precipitação de barita nas águas dos poços P2V e P9V, que também apresentaram solos com altas concentrações de Ba. Mas outras amostras de solo tiveram concentrações de Ba acima do padrão para intervenção e não tiveram suas correspondentes amostras de água com precipitação de barita (S1V, S3V, S4V, S8V e S10V), o que pode indicar contaminação antrópica.

Os testes realizados, afim de determinar a interação da água subterrânea com seu arcabouço geológico, indicaram que as amostras de lixiviado obtidas não serviam como membros finais das composições isotópicas das águas subterrâneas, para o mesmo poço.

As concentrações de Pb no solo são maiores na área 2, do que na 1. Não há correlação entre as razões isotópicas de Pb e a concentração.

Hidroquímica

Praticamente todos os poços apresentam algum grau de impacto por contaminação antrópica. Todas as ferramentas usadas (hidroquímica e isotópica) indicaram tal característica. Os poços da VE apresentaram contaminação caracterizada por cloreto, sulfato e nitrato e a USP por cloreto, sulfato, amônio, sódio e fluoreto, além de alcalinidade elevada.

Na USP só há uma fonte de contaminação que deve estar próxima ao poço P2C-4,5. Já na VE há mais de uma fonte e em locais distintos.

O aumento de concentrações, ao invés da diluição com a profundidade, e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD mais negativos em poços mais profundos, nas duas áreas de estudo, indicaram a presença de águas oriundas de sistemas mais distantes, trazendo novo aporte de água com origem diferente, que pode significar novo aporte de contaminantes.

Chuva

De acordo com as correlações entre quantidade de chuva e $\delta^{18}\text{O}$ e as equações de reta meteórica (indicando origens e processos secundários), obtidas para as duas áreas de estudo, a Cidade de São Paulo apresentou uma chuva com comportamento isotópico intermediário entre as chuvas do Rio de Janeiro e as de Porto Alegre, com influência tanto do efeito quantidade, quanto das diferentes origens de massas de ar durante o ano.

Os isótopos de Pb não indicaram correlação entre razões isotópicas de Pb e período climático. As concentrações de Pb são maiores no período seco. Na USP as chuvas possuem composição isotópica semelhante a dos aerossóis. Já na VE, as chuvas se concentram em torno das composições isotópicas de combustíveis.

Água Subterrânea

Na área 1 os isótopos estáveis indicaram que as amostras de água subterrânea não sofreram processos secundários (evaporação), mas na área 2 esses processos ocorreram principalmente nas amostras mais rasas, uma vez que a zona não saturada nessa área é mais espessa do que na 1 e favoreceu a evaporação secundária das amostras antes de atingirem o NA.

As amostras dos poços nas duas áreas apresentaram composição isotópica de O e H intermediária às amostras de chuva dos dois períodos (seco e úmido). As amostras mais

contaminadas (nas duas áreas) possuem assinaturas isotópicas de O e H semelhantes às da SABESP. A assinatura isotópica (H e O) da chuva ponderada para os meses com precipitações superiores a 100 mm é semelhante à do período úmido.

As amostras mais contaminadas apresentaram maior variação tanto de concentração, quanto de razão isotópica (Sr e Pb), indicando a diversidade de composição das fontes contaminantes.

As composições isotópicas de Pb e Sr permitiram concluir que, tanto as águas mais profundas (só área 1), quanto as médias das chuvas dos dois períodos climáticos atuam como *end-members* das composições isotópicas das águas dos poços de monitoramento. Ambos sistemas isotópicos indicaram a necessidade de um quarto *end member*, para a geração das composições isotópicas encontradas.

As concentrações de Pb na água subterrânea são maiores na área 2, do que na 1, mas no caso do Sr é o contrário.

Estimativas de recarga

Diante dos cálculos efetuados e análises (químicas e isotópicas) concluiu-se que os isótopos de Sr não são indicados para traçar a recarga de áreas contaminadas, já que mostram pouca interação entre a rocha e a água. Já os isótopos de Pb são bons indicadores de recarga para áreas contaminadas, porque conseguem discriminar as águas oriundas de fugas da rede da SABESP e do esgoto. Os isótopos estáveis não apresentaram muita diferença entre as assinaturas de água da SABESP e das amostras mais contaminadas por esgoto e não são bons diferenciadores dessas duas fontes.

As ferramentas utilizadas para estimativa de recarga, principalmente os isótopos de Pb, indicaram que a maior impermeabilização da superfície na área 2 resultou em uma maior (10 a 20%) contribuição antrópica na recarga do aquífero.

Recomendações

Os isótopos de Pb mostraram melhores resultados do que os isótopos de H e O, para o estudo de recarga em áreas contaminadas, pois caracterizam melhor os componentes impactados e não sofrem fracionamento no ambiente. Mas deve-se ter a determinação de amostrar todas as possíveis fontes envolvidas no processo, por isso uma cuidadosa hidroquímica deve ser feita em primeiro lugar.

Deveria haver um controle, tanto de isótopos estáveis (H e O), quanto de radiogênicos (principalmente o Pb), nas estações de tratamento de água e esgoto, para que essa ferramenta seja incorporada nas investigações de possíveis fontes de contaminações e seja utilizada como um selo de garantia de qualidade das águas servidas.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, M. D.; LINI, A.; BIERMAN, P.R. 2000. $\delta^{18}\text{O}$, δD and 3H measurements constrain groundwater recharge patterns in an upland fractured bedrock aquifer, Vermont, USA. *Journal of Hydrology*, 228(1-2):101-112.
- ÅBERG, G.; PACYNIA, J.M.; STRAY, H.; SKJELKVALE, B.L. 1999. The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atmospheric Environment*, 33(20):3335-3344.
- ADRIANO, D.C. 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag, New York, 533p.
- AILY, C. 2001. *Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da Cidade de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 76p.
- ALLISON, G.B. 1987. A review of some of the physical, chemical and isotopic techniques available for estimating groundwater recharge. In: Simmers, I. (Ed.) *Estimation of Natural Groundwater Recharge*. NATO ASI Series. Series C: Mathematical and Physical Sciences, 222: 49-79.
- ALLISON, G.B.; COOK, P.G.; BARNETT, S.R. WALKER, G.R.; JOLLY, I.D.; HUGHES, M.W. 1990. Land clearance and river salinisation in the western Murray Basin, Australia. *Journal of Hydrology*, 119:1-20.
- ALMEIDA, T.I.R. 2006. Aplicação de Sensoriamento Remoto. In: Hirata, R. (org.) *Os Impactos da Urbanização nas Águas Subterrâneas da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, São Paulo*. Relatório Final de auxílio à pesquisa FAPESP processo 02/07202-3.
- ANDREO, B.; LIÑÁN, C.; CARRASCO, F.; JIMÉNEZ DE CISNEROS, C.; CABALLERO, F. & MUDRY, J. 2004. Influence of rainfall quantity on the isotopic composition (^{18}O and ^2H) of water in mountainous areas. Application for groundwater research in the Yunquera-Nieves karst aquifers (S Spain). *Applied Geochemistry*, 19(4):561-574.
- ANDREWS, J.E.; BRIMBLECOMBE, P.; JICKELLS, T.D.; LISS, P.S. 1996. *An Introduction to Environmental Chemistry*. Blackwell Science, Oxford, 209 p.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. 1994. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema Publishers, Amsterdã, Holanda, 649 p.
- APPLEYARD, S. J. 1995. The impact of urban development on recharge and groundwater quality in a coastal aquifer near Perth, Western Australia. *Hydrogeology Journal*, 3(2): 65-75.
- AQUILINA, L.; LADOUCHE, B.; DÖRFLIGER, N. 2005. Recharge processes in karstic systems investigated through the correlation of chemical and isotopic composition of rain and spring-waters. *Applied Geochemistry*, 20(12): 2189-2206

- ARAVENA, R. 2006. Application of environmental isotopes to the Guarani Aquifer System. Conferências Especiais, V Simpósio Sul Americano de Geologia Isotópica, VSSAGI, Punta de Leste, Uruguai.
- AULT, U.W.; SENECHAL, R.G.; ERLEBACH, E. 1970. Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Environmental Science and Technology*, 4:305-317.
- BABINSKI, M. ; SCHMUS, W. R. V. ; CHEMALE JR, F. 1999. Pb-Pb dating and Pb isotope geochemistry of Neoproterozoic carbonate rocks from the São Francisco basin, Brazil: Implications for the mobility of Pb isotopes during tectonism and metamorphism. *Chemical Geology*, Holanda, 160:175-199.
- BALEK, J. 1987. Groundwater recharge concepts. In: Simmers, I. (Ed.) Estimation of Natural Groundwater Recharge. NATO ASI Series. Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 222. pp. 3-9.
- BANKS, D.; MARKLAND, H.; SMITH, P.V.; MENDEZ, C.; RODRIGUEZ, J.; HUERTA, A.; SAETHER, O.L. 2005. The effect of filtration on analyses of surface water samples. A study from Salars of Coipasa and Uyuni, Bolivian Altiplano. *Journal of Geochemical Exploration*, 86:104-118.
- BANNER, J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65: 141-194.
- BARBIERI, M.; BOSCHETTI, T.; PETITTA, M. & TALLINI, M. 2005. Stable isotope (^2H , ^{18}O and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy). *Applied Geochemistry*, 20(11): 2063-2081.
- BARRETT, M.H.; HISCOCK, K.M.; PEDLEY, S.; LERNER, D.N.; TELLAM, J.H. & FRENCH, M.J. 1999. Marker species for identifying urban groundwater recharge sources: a review and case study in Nottingham, UK. *Water Research*, 33(14):3083-3097.
- BLASCH, K.W. & BRYSON, J.R. 2007. Distinguishing sources of ground water recharge by using $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$. *Ground Water*, 45(3):294-308.
- BLUM, J.D. & EREL, Y. 2003. Radiogenic isotopes in weathering and hydrology. In: Drever, J.I. (ed.) *Surface and groundwater, weathering, and soils*. Holland, H.D. & Turekian, K.K. (org.), Treatise on Geochemistry, Volume 5, p. 365-392., Elsevier.
- BORTOLAMI, G.C.; RICCI, B.; SUZELLA, G.F.; ZUPPI, G.M. 1978. Isotope hydrology of the Val Coraoglia, Maritime Alps, Piedmont, Italy. In: Isotope Hydrology, IAEA, Vienna, 327-350.
- BOLLHÖFER, A.; CHISHOLM, W. ; ROSMAN, K. J. R. 1999. Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale. *Anal. Chim. Acta* 390:227-235.
- BULLEN, T.D. & KENDALL, C. 1998. Tracing of weathering reactions and water flowpaths: A multi-isotope approach. In: Kendall, C. & McDonnell, J. J. (Eds.) *Isotope tracers in catchment hydrology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839 p.

- CAMPOS, J. E. 1988. Índícios de Abatimento dos Níveis de água subterrânea da Bacia Sedimentar de São Paulo. In: ABAS, Congresso Brasileiro de águas Subterrâneas, 5, São Paulo, Anais, p. 74-83.
- CAPO, R.C.; STEWART, B.W.; CHADWICK, O.A. 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods. *Geoderma*, 82(1-3): 197-225.
- CETESB. 2005. Relatório: Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, site: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. (consultado em 6/8/2007).
- CETESB. 2004. Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001 – 2003. São Paulo, CETESB, 137 p.
- CETESB. Informação sobre variáveis de qualidade das águas. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em Abril de 2004.
- CHARALAMPIDES, G. & MANOLIADIS, O. 2002. Sr and Pb isotopes as environmental indicators in environmental studies. *Environmental International*, 28:147-151.
- CLARK, I. & FRITZ, P. 1997. Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publishers. Boca Raton. 328 p.
- COIMBRA, A.M.; RICCOMINI, C.; MELO, M.S. 1983. A Formação Itaquaquecetuba: evidências de tectonismo no Quaternário paulista. In: Simpósio Regional de Geologia, 4, Atas, São Paulo, SBG, p. 253-266.
- CRAIG, H. 1961. Isotopic variation in meteoric waters. *Science*, 133: 1702.
- CUSTODIO, E. 2002. Aquifer overexplotation: what does it mean? *Hydrogeology Journal*, 10(2): 254-278.
- DENIEL, C. & PIN, C. 2001. Single-stage method for the simultaneous isolation of lead and strontium from silicate samples for isotopic measurements. *Anal. Chim Acta*, 426:95-103.
- DANSGAARD, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436-467.
- DARLING W.G. & BATH A.H. 1988. A stable isotope study of recharge processes in the English chalk. *Journal of Hydrology*, 101: 31-46.
- DEPARTAMENTO de ÁGUAS e ENERGIA ELÉTRICA (DAEE). 1975. Estudo de águas subterrâneas, Região Administrativa 1 – Grande São Paulo. São Paulo. 3 vol.
- DEUTSCH, W. J. 1997. *Groundwater Geochemistry – Fundamentals and Applications to Contamination*. Lewis Publishers, EUA, 221p.
- DEVRIES, J. J. & SIMMERS, I. 2002. Groundwater recharge: an overview of processes and challenges. *Hydrogeology Journal*, 10: 5-17.

- DIAS, J.P.R.V. 2005. Composição isotópica de oxigênio e hidrogênio ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) da precipitação e sua relação com as águas subterrâneas na Cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 98 p.
- DICKIN, A.P. 1997. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge University Press, 490p.
- DOE, B.R. 1970. *Lead Isotopes*. (Subseries) *Isotopes in Geology*. Springer-Verlag, 137 p.
- EREL, Y. 1998. Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in Mediterranean soils. *Environmental Research*, Section A, 78:112-117.
- EREL, Y., PATTERSON, C. C., SCOTT, M. J., MORGAN, J. J. 1990. Transport of industrial lead in snow through soil to stream water and groundwater. *Chemical Geology*, 85:383–392.
- FARAH, E.A.; MUSTAFÁ, E.M.A.; KUMAI, H. 2000. Sources of groundwater recharge at the confluence of the Niles, Sudan. *Environmental Geology*, 39(6):667-672.
- FAURE, G. & MENSING, T.M. 2005. *Isotopes: principles and applications*. John Wiley & Sons Ed. 897p.
- FORNARO, A. & GUTZ, I.G.R. 2003. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 – contribution of formic and acetic acids. *Atmospheric Environment*, 37(1):117-128.
- FORNARO, A. & GUTZ, I.G.R. 2006. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983–2003. *Atmospheric Environment*, 40(30):5893–5901.
- FRITZ, P.; HENNINGS, C.S.; SUZULO, O. SALATI, E. 1979. Isotopes hydrology in northern Chile. In: *Isotope Hydrology 1978*, IAEA, Vienna, 2, 525-544.
- FROST, C.D.; PEARSON, B.N.; OGLE, K.M.; HEFFERN, E.L.; LYMAN, R.M. 2002. Sr isotope tracing of aquifer interactions in an area of accelerating coal-bed methane production, Powder River Basin, Wyoming. *Geology*, 30(10): 923-926.
- FROST, C.D.; TONER, R.N. 2004. Strontium isotopic identification of water-rock interaction and ground water mixing. *Ground-Water*, 42(3): 418-432.
- GAT, J.R. 1971. Comments on stable isotope method in regional groundwater investigation. *Water Resource Research*, 7:980-993.
- GAT, J.R.; MOOK, W.G.; MEIJER, H.A.J. 2000. Atmospheric Water. In: Mook, W.G. (ed.) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*. IAEA, 114p. Viena. <http://www.iaea.or.at/programmes/ripc/ih/volumes/volumes.htm>.
- GIBBS, J. & WILDE, F.D. 1999. Ground-water sampling: preparations and purging methods at water-supply wells and monitoring wells. In: Wilde, F.D.; Radtke, D.B.; Gibbs, J.; Iwatsubo, R.T. (eds.) *National field manual for the collection of water-quality data*, USGS. <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/>.

- GIOIA, S. M. C. L. ; BABINSKI, M. ; KERR, A. A. F. S. ; VERISSIMO, T. G. 2008. Lead isotopic composition as atmospheric pollutant tracer in an urban system: São Paulo City - Brazil. *In: VI South American Symposium on Isotope Geology – Proceedings, San Carlos de Bariloche.*
- GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical chemistry*, 21 (6/7): 451-467.
- GOLDICH, S.S. 1938. A study in rock weathering. *Journal of Geology*, 46(1): 17-58.
- GONFIANTINI, R., 1978. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature* 271:534-536.
- GOSSELIN, D.C.; HARVEY, F.E.; FROST, C.; STOTLER, R; MACFARLANE, P.A. 2004. Strontium isotope geochemistry of groundwater in the central part of Dakota (Great Plains) aquifer, USA. *Applied Geochemistry*, 19: 359-377.
- GRÖNING, M.; FRÖHLICH, K.; DE REGGE, P.; DANESI, P.R.1999. Intended use of the IAEA reference materials: Part II – Examples on Reference Materials for Stable Isotope Composition. *In: The Use of Matrix Reference Materials in Environmental Analytical Processes*, Eds. Fajgelj & Parkany. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. <http://www.iaea.org/programmes/aqcs/publications.shtml>.
- HARVEY, F.E.; WELKER, J.M. 2000. Stable isotopic composition of precipitation in the semi-arid north-central portion of the US Great Plains. *Journal of Hydrology*, 238 (1-2):90-109.
- HEATH, R.C. 2004 Basic Ground-Water Hydrology. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2220, 81 p.
- HINRICHS, J.; DELLWIG, O; BRUMSACK, H.J. 2002. Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin. *Applied Geochemistry*, 17(5):621-632.
- HIRATA, R. & FERREIRA, L. M. R. 2001. Os aquíferos da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê: disponibilidade hídrica e vulnerabilidade à 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.
- HOUNSLOW, A.W. 1995. *Water quality data: analysis and interpretation*. Ed. Lewis Publishers, EUA, 397p.
- HOEFS, J. 1997. *Stable Isotope Geochemistry*. Ed. Springer-Verlag, Berlin, 4th edition, 201 p.
- HUDDART, P.A.; LONGSTAFFE, F.J.; CROWE, A.S. 1999. δD and $\delta^{18}O$ evidence for inputs to groundwater at a wetland coastal boundary in the southern Great Lakes region of Canada. *Journal of Hydrology*, 214(1-4):18-31.

- HYPOLITO, R. 2006. Geoquímica da Interação solo/rocha/água (GGE-5817). Curso de Pós-Graduação – Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia. CEPAS – IGc-USP. Texto Didático, 90 p.
- IAEA/WMO. 2004. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>.
- IRITANI, M.A. 1993. Potencial Hidrogeológico da Cidade Universitária de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 108 p.
- JOHNSON, T.M.; ROBACK, R.C.; MCLING, T.L.; BULLEN, T.D.; DEPAOLO, D.J.; DOUGHTY, C.; HUNT, R.J.; SMITH, R.W.; DE WAYNE, C.L.; MURRELL, M.T. 2000. Groundwater "fast paths" in the Snake Plain aquifer: Radiogenic isotope ratios as natural groundwater tracers. *Geology*, 28(10): 871-874.
- JULIANI, C. 1992. O Embasamento Pré-Cambriano da Bacia de São Paulo. In: Problemas Geológicos e Geotécnicos na região Metropolitana de São Paulo, ABAS/ABGE/SBG-SP, São Paulo, pp.3-20.
- KABATA-PENDIAS, A. 2000. *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition, Ed. CRC, Florida, EUA, 413 p.
- KEBEDE, S.; TRAVI, Y.; ALEMAYEHU T.; AYENNEW T. 2005. Groundwater recharge, circulation and geochemical evolution in the source region of the Blue Nile River, Ethiopia. *Applied Geochemistry*, 20(9):1658-1676.
- KENDALL, C. & DOCTOR, D.H. 2003. Stable isotope applications in hydrologic studies. In: Drever, J.I. (ed.) Surface and ground water, weathering, and soils. Holland, H.D. & Turekian, K.K. (org.) Treatise on Geochemistry, Volume 5, p. 319-364.
- KRAEMER, T.F. & GENEUX, D.P. 1998. Applications of Uranium- and Thorium-Series radionuclides in catchment hydrology studies. In: Kendall, C. & McDonnell, J. J. (Eds.) Isotope Tracers in Catchment Hydrology, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839 p
- KRUPA, S.V. 2002. Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review. *Environmental Pollution*, 120:565-594.
- LÃ, R.O.; BARRA, C.M.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; VELLOSO, A.C.X. 2003. Avaliação dos Métodos de Extração Seqüencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de Ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. *Química Nova*, 26(3): 323-330.
- LEAL, T.F.M.; FONTENELE A.P.G.; PEDROTTI, J.J. FORNARO, A. 2004. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova*, 27(6):855-861.

- LERNER, D.; ISSAR, A.; SIMMERS, I. 1990. Groundwater recharge: A guide to understanding and estimating natural recharge. International Association of Hydrogeologists. Hannover, Heise. International Contributions to Hydrogeology, vol.8: 345p.
- LERNER, D.N. 1997. Groundwater recharge. *In*: Saether, O.M.; de Carit, P. (eds.). Geochemical processes, weathering and groundwater recharge in catchments. A. A. Balkema, Rotterdam. p. 109-150.
- LERNER, D.N. 2002. Identifying and quantifying urban recharge: a review. *Hydrogeology Journal* 10:143-152.
- LIG IGC USP 1998. Banco de dados espaciais da bacia hidrográfica do Alto Tietê, São Paulo. Macedo, A. B. (coordenador). Texto e 18 mapas em formato digital (CD-ROM) e atlas em papel.
- LIMA, P.L. 2002. Hidrogeologia urbana: um estudo da recarga em um aquífero livre e raso. Monografia de Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 53 p.
- LUCK, J.M. & BEN OTHMAN, D. 2002. Trace element and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources. *Chemical Geology*, 182:443-460.
- MAHAN, B.C. 1991. *Química: Um Curso Universitário*. 2ª edição, 10ª reimpressão, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, SP.
- MAZOR, E. 1991. *Applied chemical and isotopic groundwater hydrology*. Open University Press, Suffolk, Great Britain, 274 p.
- MENDES, R.S. 1958. Os Bairros da Zona Norte e os Bairros Orientais (Capítulo IV). *In*: Azevedo, A. (org.), *A Cidade de São Paulo: estudos de geografia urbana* (volume III – Aspectos da Metrópole Paulista). Companhia Editora Nacional, São Paulo, 247 p.
- MENEGASSE-VELÁSQUEZ, L.N. 1996. Efeitos da Urbanização Sobre o Sistema Hidrológico: Aspectos da Recarga no Aquífero Freático e no Escoamento Superficial. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 124p.
- MEYER, R.M.P.; GROSTEIN, M.D.; BIDERMAN, C. 2004. *São Paulo Metrópole*. Editora da Universidade de São Paulo – EDUSP e Imprensa Oficial, São Paulo. 296p.
- O'DRISCOLL, M.A.; DEWALLE, D.R.; MCGUIRE, K.J.; GBUREK, W.J. 2005. Seasonal ¹⁸O variations and groundwater recharge for three landscape types in central Pennsylvania, USA. *Journal of Hydrology*, 303(1-4):108-124.
- OJAMBO, S.B.; LYONS, W.B.; WELCH, K.A.; POREDA, R.J.; JOHANNESSON, K.H. 2003. Strontium isotopes and rare earth elements as tracers of groundwater–lake water interactions, Lake Naivasha, Kenya. *Applied Geochemistry*, 18(11): 1789-1805.
- PETELET, E.; LUCK, J.M.; BEN OTHMAN, D.; NEGREL, P.; AQUILINA, L. 1998. Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: the Hérault, southern France: 1.

- Organization of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. *Chemical Geology*, 150(1-2): 63-83.
- PMSP/SVMA/IPT. 2004. *GEO Cidade de São Paulo: panorama do meio ambiente urbano*. Brasília, PNUMA, 203p.
- PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. 2005. User's Guide to PHREEQC (Version 2.12.5): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey.
- PETRONE, P. 1958. São Paulo no século XX (Capítulo III). In: Azevedo, A. (org.), *A Cidade de São Paulo: estudos de geografia urbana* (volume II – A evolução urbana). Companhia Editora Nacional, São Paulo, 247 p.
- PHILLIPS, D.L. & GREGG, J.W. 2003. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. *Oecologia*, 136:261-269.
- PINTO, R.H. 2004. Petrografia e proveniência dos seixos de granito-gnaisses do metaconglomerado do Morro Doce (Grupo São Roque), São Paulo, SP. Monografia de trabalho de formatura (TF-2004/25), Instituto de Geociências, USP.
- PULS, R. W. & BARCELONA, M. J. 1996. Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA/540/S-95/504, April, 12p.
- RABINOWITZ, M.B. & WETHERILL, G.W. 1972. Identifying sources of lead contamination by stable isotope technique. *Environmental Science Technology*, 6:705-709
- REBOUÇAS, A.C. 1992. Condições de Uso e Proteção das Águas Subterrâneas. In: Problemas Geológicos e Geotécnicos na região Metropolitana de São Paulo, ABAS/ABGE/SBG-SP, São Paulo, pp.77-87.
- REDE DAS ÁGUAS. 2002. http://www.rededasaguas.org.br/nucleo/na_hidrografia.htm Fundação SOS Mata Atlântica, Ilustrações Beth Kok, Desenvolvimento AR Gestão Ambiental Solução.
- REINMANN, C. & CARITAT, P. 1998. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer-Verlag, Alemanha, 398p.
- RICCOMINI, C. 1989. O Rift Continental do Sudeste do Brasil. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 256 p.
- 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, 59p.
- 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.

- RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L.G.; FERRARI, A.L. 2004. Evolução geológica do Rift Continental do Sudeste do Brasil. *In*: Mantesso Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; Brito Neves, B.B.. (Org.). Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. 1 ed. São Paulo, SP: .Beca, p. 383-405.
- ROCHA, F.R.; FRACASSI DA SILVA, J.A.; LAGO, C.L.; A. FORNARO; I.G.R. GUTZ. 2003. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Atmospheric Environment* 37(1):105–115.
- ROCHA, G.A., GONÇALVES, V.G., REBOUÇAS, A.C., BARRETO, L.M.B. 1989. Hidrogeologia da Bacia de São Paulo: estágio atual de conhecimento. Workshop Geologia da Bacia de São Paulo. Coletânea das Comunicações. Instituto de Geociências/Sociedade Brasileira de Geologia, São Paulo, p.44-59.
- RODRIGUEZ, S.K. & TAKIYA, H. 2004. Evolução Geológica de São Paulo. *In*: Atlas Ambiental do Município de São Paulo – O Verde, o Território, o Ser Humano: diagnóstico e bases para a definição de políticas públicas para as áreas verdes no Município de São Paulo.
- ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONFIANTINI, R. 1993. Isotopic patters in modern global precipitation, *In*: Swart, P. K.; Lohmann, K. C.; McKenzie, J.; Savin, S. (ed.) *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Geophysical Monograph Series, 78, pp. 1-36, AGU, Washington, DC.
- RUSHTON, K.R. 1987. Numerical and conceptual models for recharge estimation in arid and semi-arid zones. *In*: Simmers, I. (Ed.) *Estimation of Natural Groundwater Recharge*. NATO ASI Series. Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 222: 223-238.
- SABESP. 2005. http://www.sabesp.com.br/a_sabesp/numeros/default.htm. (consulta em agosto de 2005).
- SABESP/CEPAS. 1994. Diagnóstico Hidrogeológico da Região Metropolitana de São Paulo. Relatório Final. Convênio SABESP/CEPAS-IGc-USP. São Paulo. 1994. 115p. + anexos.
- SALATI, E.; MATSUI, E.; LEAL, J.M.; FRITZ, P. 1980. Utilization of natural isotopes in the study of salinization of the waters in the Pajeú River Valley, Northeast Brazil. *In*: *Arid-zone hydrology: investigations with isotope techniques*, proceedings of an Advisory Group Meeting, Vienna 6-9 Nov 1978, IEAE, Vienna, 133-151.
- SÃO PAULO (Cidade)-Secretaria do Verde e Meio Ambiente (SVMA). 2004. Atlas Ambiental do Município de São Paulo – O Verde, o Território, o Ser Humano: diagnóstico e bases para a definição de políticas públicas para as áreas verdes no Município de São Paulo. Coordenação de Patrícia Marra Sepe e Harmi Takiya. São Paulo, 257p.
- SCANLON, B.R.; HEALY, R.W.; COOK, P.G., 2002. Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge. *Hydrogeology Journal*, 10:18-39.

- SCHETTLER, G.; ROMER, R.L. 2006. Atmospheric Pb-pollution by pre-medieval mining detected in the sediments of the brackish karst lake An Loch Mo'r, western Ireland. *Applied Geochemistry*, 21, 58-82p.
- SIEGEL, D.I.; BICKFORD, M.E.; ORRELL, S.E. 2000. The use of strontium and lead isotopes to identify sources of water beneath the Fresh Kills landfill, Staten Island, New York, USA. *Applied Geochemistry*, 15(4): 493-500
- STEINMANN, M. & STILLE, P. 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry*, 12:607-623.
- STILLE, P. & SHIELDS, G. 1997. *Radiogenic Isotope Geochemistry of Sedimentary and Aquatic Systems*. Springer-Verlag, Berlin, 217 p.
- TAKEDA, K.; MARUMOTO, K.; MINAMIKAWA, T.SAKUGAWA, H.; FUJIWARA, K. 2000. Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan. *Atmospheric Environment*, 34: 4525-4535.
- TAKIYA, H. 1997. Estudo da sedimentação Neogênico-Quaternário no município de São Paulo: caracterização dos depósitos e suas implicações na geologia urbana. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo., São Paulo, 152 p.
- TARDY, Y. 1991. Diversity and terminology of lateritic profiles. *In*: Martini, I.P. & Chesworth, W. (Ed.) *Weathering, Soils and Paleosols*. Elsevier, Amsterdam, p.379-405.
- TAYLOR, R.G. & HOWARD, K.W.F. 1996. Groundwater recharge in the Victoria Nile basin of east Africa: support for the soil moisture balance approach using stable isotope tracers and flow modeling. *Journal of Hydrology*, 180(1-4): 31-53.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; SCHROEDER, E.D. (1987) *Water quality: characteristics, modeling and modification*. 2.ed. California, Addison Wesley. 768p
- THOMAS, A. & TELLAM, J. 2006. Modeling of recharge and pollutant fluxes to urban groundwaters. *The Science of the Total Environment*, 360:159-179.
- TONER, R.N.; FROST, C.D.; CHAMBERLAIN, K.R. 2003. Isotopic identification of natural vs. anthropogenic sources of Pb in Laramie basin groundwaters, Wyoming, USA. *Environmental Geology*, 43(5): 580-591.
- VIERS, J.; DUPRE, B.; BRAUN, J.J.; DEBERDT, S.; ANGELETTI, B.; NGOUPAYOU, J.N.; MICHARD, A. 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): Constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical-Geology*, 169(1-2): 211-241.
- VIVIANI-LIMA, J.B. 2007. Estimativa de recarga em áreas urbanizadas: estudo de caso na Bacia do Alto Tietê (SP). Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, inédito, 220 p.

- VUILLE, M.; WERNER, M. 2005. Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: observations and model results. *Climate Dynamics*, 25:401-413.
- WAHNFRIED, I.; HIRATA, R. 2005. Comparação de métodos de estimativa de recarga de aquíferos em uma planície aluvionar na Bacia hidrográfica do Alto Tietê (São Paulo). *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 10(2):15-25.
- WIDERLUND, A.; ROOS, P.; GUNNERIUSSON, L.; INGRI, J.; HOLMSTRÖM, H. 2002. Early diagenesis and isotopic composition of lead in Lake Laisan, northern Sweden. *Chemical Geology*, 189:183-197.
- WILLIAMS A.E. 1997. Stable isotope tracers: natural and anthropogenic recharge, Orange County, California. *Journal of Hydrology*, 201(1-4): 230-248.
- YANG, Y.; LERNER, D.N.; BARRETT, M.H.; TELLAM, J.M., 1999. Quantification of groundwater recharge in the city of Nottingham, UK. *Environmental Geology*, 38(3): 183-198.

ANEXO 1
Perfis Geológicos

ANEXO 2

Dados geoquímicos das amostras de solo/sedimento

ANEXO 3

Dados Físico-Químico das amostras de água

ANEXO 4

Relações Iônicas e Classificação das Águas

ANEXO 5

Resultados dos Isótopos de H e O

ANEXO 6

Resultados dos Isótopos de Pb e Sr

ANEXO 7

Artigo da Química Nova (no prelo)