



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus Rio Claro



Lia Nogueira Garpelli

**Variação espaço-temporal da composição isotópica das águas
subterrâneas de um aquífero basáltico e sua implicação na
construção de um modelo de fluxo na Bacia Hidrográfica do
Paraná 3**

RIO CLARO
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus Rio Claro

LIA NOGUEIRA GARPELLI

**VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA COMPOSIÇÃO
ISOTÓPICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE UM
AQUÍFERO BASÁLTICO E SUA IMPLICAÇÃO NA
CONSTRUÇÃO DE UM MODELO DE FLUXO, NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO PARANÁ 3**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente. Área de Concentração: Recursos Hídricos, Minerais e Energéticos.

Orientador: Prof. Dr. Didier Gastmans
Coorientador: Gustavo Barbosa Athayde

Rio Claro - SP

2022

G237v Garpelli, Lia Nogueira
Variação espaço-temporal da composição isotópica das águas subterrâneas de um aquífero basáltico e sua implicação na construção de um modelo de fluxo, na Bacia Hidrográfica do Paraná 3 / Lia Nogueira Garpelli. -- Rio Claro, 2022
98 p. : il., tabs., fotos, mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Prof. Dr. Didier Gastmans
Coorientador: Gustavo Barbosa Athayde

1. Águas subterrâneas. 2. Basalto. 3. Isótopos. 4. Química da água. 5. Hidrogeologia.
I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

LIA NOGUEIRA GARPELLI

**VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA COMPOSIÇÃO
ISOTÓPICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE UM
AQUÍFERO BASÁLTICO E SUA IMPLICAÇÃO NA
CONSTRUÇÃO DE UM MODELO DE FLUXO, NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO PARANÁ 3**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Geociências e Meio Ambiente do Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Didier Gastmans - Orientador
CEA/UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. Alexandra Vieira Suhogusoff
IGc/USP/São Paulo (SP)

Prof. Dr. Pedro Antonio Roehe Reginato
IPH/UFGRS/Porto Alegre (RS)

Conceito: Aprovada

Rio Claro (SP), 01 de abril de 2022.

Agradecimentos

Mais importante do que encerrar ciclos, é agradecer por todo processo de conhecimento e todas as pessoas que compartilharam dessa caminhada. Tentarei ser breve e sem formalidades, para não ser cansativo.

Inicio agradecendo ao CNPq pela concessão de bolsa (134432/2019-3) que foi primordial para realizar a pesquisa. Ao meu orientador, Didier Gastmans que desde a graduação, esteve sempre pronto para ajudar com os quesitos acadêmicos e pessoais. Obrigada pelos ensinamentos, discussões e por escutar meus desabafos vez ou outra. Também ao meu coorientador Gustavo Athayde, que possibilitou minha participação no projeto Hidrosfera. Obrigada por confiarem em mim na realização desse projeto, espero ter atingido as suas expectativas, e se não atingi... deu ruim!

Agradeço à minha família por todo apoio. Meus pais, Patrícia e Waldir, por serem meu por seguro, por darem suporte (não só psicológico), aguentarem meu humor e estarem sempre presentes (mesmo com a distância física). Ao meu irmão Lucas, por me tirar da zona de conforto e me ensinar LaTeX, e me dar dicas acadêmicas e afins, mas não menos importante, por todas risadas, traduções espontâneas (the life snake), todos os momentos de descontração e papos sérios que sempre tivemos. Amo vocês incondicionalmente!

Agradeço as minhas famílias do coração, Larhia e Degusta, por fazerem parte da minha vida enquanto estive em Rio Claro. Agradeço a Camila de Lima, Carolina Quaggio, Vinicius Santos, Ludmila, Lucas Santarosa, Rafaela, Graziela, Marcelo, Marquinhos, Rafael Lula, Sebastian e José Claudio. Obrigada pelos campos, cafés, churrascos, e os momentos compartilhados na salinha mais animada do CEA, Go Larhia! À Degusta, em especial a Jeimy Cortéz, a Dayane Santos e Luis Rodrigo Oliveira (Mateca) pelas longas conversas filosóficas ou banais, regadas às vezes por comidas e bebidas, e as meninas pelas caminhadas e danças na sala que me ajudaram no período de quarentena. Não teria sido tão boa essa fase, sem a presença de vocês!

Aos meus amigos que se fizeram presentes de alguma forma. Obrigada Thaís Leme (Geodiva), Tatiana Sitolini (Xeninha), Jonas Zenero (Raleira), Rafael Ribeiro (Cica), Débora Targa, Melissa Komatsu (Chorito), Helder Granuzzio (Budinha), Murilo Zaine (Murilindo), Vanderlei Farias, Juliana Crosatti, Camila Regonha. Difícil sintetizar em algumas palavras o que cada um representa para mim, compartilhamos muitos momentos juntos, viagens, copos de cerveja, jantares e diversas outras ocasiões que só queria agradecer por estarem a tanto tempo em minha vida e o principal, por me aturarem, porque não deve ser fácil! haha

Enfim, obrigada a todos!

*"Não feito, não perfeito, não completo
Não satisfeito nunca, não contente
Não acabado, não definitivo
Eis aqui um vivo, eis-me aqui"
(Lenine - Vivo)*

Resumo

Compreender as condições climáticas e as suas relações com as águas que recarregam os aquíferos é primordial para uma gestão pública mais correta. Na região da Bacia do Paraná 3, no oeste do estado do Paraná, ocorrem rochas vulcânicas que caracterizam o Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), amplamente utilizado pelas companhias de abastecimento do estado. A utilização de traçadores ambientais, como isótopos de oxigênio e deutério, auxiliam na compreensão das origens das águas, e dos fluxos das águas subterrâneas em aquíferos como o SASG. O estudo consistiu em coletas trimestrais de 35 amostras de poços tubulares, uma cacimba e coletas em três locais distintos do rio Lopeí, iniciadas em abril de 2019, até janeiro de 2020, além de coletas mensais de precipitação (de maio de 2019 a dezembro de 2020). Foram realizadas análises físico-químicas, medidas *in situ*, análises hidroquímicas dos principais cátions e ânions e a caracterização isotópica de oxigênio e deutério. Os resultados obtidos permitiram a caracterização climática e isotópica da precipitação, água superficial e subterrânea. As chuvas com variação de $-9,02$ a $0,24\text{‰}$ ($\delta^{18}O$) e de $-57,92$ a $16,56\text{‰}$ (δ^2H), apresentaram os valores mais depletados nos períodos de maior incidência de chuva que culminaram com o fim da primavera e início do verão, com característico efeito quantidade e, os valores mais enriquecidos, nos períodos de menor umidade relativa e pluviosidade, típicos do inverno. As águas superficiais variaram o $\delta^{18}O$ de $-5,28$ a $-4,83\text{‰}$, de $-29,46$ a $-26,39\text{‰}$ para δ^2H , e apresentaram efeito altitude de $0,21\text{‰}$ a cada 100 m de altitude. As águas subterrâneas com variação isotópica que foi de $-5,81$ a $-4,30\text{‰}$ e de $-34,06$ a $-24,29\text{‰}$, para $\delta^{18}O$ e δ^2H , respectivamente. Possuem três fácies hidroquímicas distintas, o grupo 1, do tipo $Ca-Mg-HCO_3$, que representa a porção intermediária entre os dois grupos, indicativo de mistura de águas; o grupo 2, do tipo $Ca-Mg-HCO_3$ com NO_3 que representa águas de porções mais rasas com recargas pluviais recentes, e valores da composição isotópica mais enriquecidos e; o grupo 3, com tipologia $Na-HCO_3$, que são marcadas por águas de fluxo mais profundo, com características de águas mais evoluídas hidroquimicamente e assinaturas isotópicas com valores mais depletados.

Palavras-chave: Aquífero Serra Geral, BP3, isótopos ambientais, fácies hidroquímicas.

Abstract

Understanding the climatic conditions and their relationship with the waters that recharge aquifers is essential for a better water public management. In the Paraná Basin 3 region, in the west of the state of Paraná, there are volcanic rocks which characterize the Serra Geral Aquifer System (SASG), widely used by the state's water supply companies. The use of environmental tracers, such as oxygen and deuterium isotopes, assists the understanding of the origins of water and groundwater flows in aquifers such as the SASG. The study consisted of quarterly collection of 35 water well samples, a domestic water well and sampling in three different locations on the Lope River, started in April 2019 until January 2020, besides to monthly rain sampling (from May 2019 to December 2020). It was carried out physicochemical analyses, *in situ* measurements, hydrochemical analyzes of the main cations and anions, and oxygen and deuterium isotopic characterization. The results obtained allowed the climatic and isotopic characterization of precipitation. Rains with a variation from -9.02 to 0.24‰($\delta^{18}O$) and from -57.92 to 16.56‰(δ^2H), presented the most depleted values in periods of higher rainfall that culminated in late spring and early summer, with a characteristic quantity effect. During winter, the most enriched values, related to periods of lower relative humidity and rainfall. The surface water $\delta^{18}O$ varied from -5.28 to -4.83‰, δ^2H from -29.46 to a -26.39‰, and showed an altitude effect of 0.21‰ of every 100 m of altitude. Groundwater with isotopic variation ranging from -5.81 to -4.30‰ and from -34.06 to -24.29‰for $\delta^{18}O$ and δ^2H respectively. There are three distinct hydrochemical facies, group 1, of the *Ca-Mg-HCO₃* type, which represents the intermediate portion between the two groups, indicative of water mixture; group 2, of the *Ca-Mg-HCO₃* with *NO₃* type, which represents water from shallower portions with recent rain recharge, and isotopic compositions with more enriched values; group 3, with *Na-HCO₃* typology, which is marked by deeper flowing waters, with more hydrochemically evolved water characteristics and isotopic signature with more depleted values.

Keywords: Serra Geral aquifer, BP3, environmental isotopes, hydrochemical facies.

Lista de Ilustrações

Figura 1.1 – Mapa de localização da Bacia do Paraná 3 no Brasil e no Paraná (mapas superiores). Porção inferior com rede hidrográfica e os municípios total ou parcialmente inseridos na BP3 (polígonos em vermelho).	19
Figura 2.1 – A) Mapa Geológico simplificado da Bacia do Paraná, com destaque em azul a área de estudo, que corresponde às rochas vulcânicas básicas; B) Mapa geológico de detalhe na região da BP3, com compartimentação da Fm Serra Geral em fácies.	21
Figura 2.2 – Coluna cronoestratigráfica da Bacia do Paraná, com representação dos pacotes sedimentares. A área de estudo representa o vulcanismo da fase Gondwana III, correspondente à sigla SGL.	22
Figura 2.3 – Valores limites dos principais elementos utilizados para classificação química, proposta por Licht e Lima (2014a), Licht e Lima (2014b). . .	24
Figura 2.4 – Mapa geológico do Grupo Serra Geral no estado do Paraná, com a proposta da nova hierarquização.	25
Figura 2.5 – Características do relevo. A) Hipsometria da BP3, a partir de MDT, no setor montante, com porções mais altas (com cotas de 500 a 786 m), a região intermediária (300 a 500 m), e setor inferior, com cotas mais baixas próximo ao rio Paraná (entre 102 e 300); B) Declividade do terreno.	29
Figura 2.6 – Tipos de solos (A) e uso e ocupação da região (B).	30
Figura 2.7 – Características climáticas da BP3. A) Distribuição da temperatura média; B) Umidade relativa e; C) Evapotranspiração potencial.	31
Figura 2.8 – Mapa de isoietas com a precipitação média anual da chuva (A), e o acúmulo das precipitações por trimestre (B). Em (C), distribuição das chuvas nos municípios de Guaíra, Cascavel e Foz do Iguaçu.	32
Figura 2.9 – Balanço hídrico das estações convencionais A e B, e virtuais C e D. . .	33
Figura 2.10 – Exemplo dos isótopos de hidrogênio e oxigênio, com seus respectivos número atômico (prótons) e massa atômica (nêutrons).	34
Figura 2.11 – Relação meteórica de 2H e ^{18}O na precipitação e variação na composição isotópica por regiões climáticas e fisiográficas.	37

Figura 2.12–Diagrama esquemático da composição isotópica e relação da GMWL, com evaporação e <i>d-excess</i> . Valores mais enriquecidos são geralmente relacionados à temperaturas mais quentes, baixa latitude e altitude e regiões litorâneas. O <i>d-excess</i> igual a 10 representa o intercepto na GMWL. Processos evaporativos geram retas de inclinação menor do que 8, e concentram-se abaixo da GMWL.	39
Figura 2.13–Composição isotópica do Oxigênio e Hidrogênio do oceano e da precipitação da chuva. Os valores δ da precipitação se tornam mais negativos ao longo das tempestades e conforme a água é removida das massas de ar.	41
Figura 3.1 – Síntese das etapas realizadas no presente trabalho.	45
Figura 3.2 – Pontos amostrados e bacias hidrográficas da área.	46
Figura 3.3 – Procedimento de amostragem. A) Amostragem de água subterrânea em poços tubulares; B) Coleta na parte superficial do rio Lopeí; C) Coletor de chuva sendo amostrado; D) Modelo de sonda multi-parâmetros utilizada para análises <i>in situ</i> ; E) Detalhe dos vasilhames utilizados para determinação da composição isotópica; F) Modelo do coletor de chuva, Palmex (2019).	48
Figura 4.1 – NCEP Reanalysis: Dados trimestrais (JFM-AMJ-JAS-OND) da quantidade de água precipitável (A a D) e da quantidade de Radiação de Onda Longa (E a H), com destaque da BP3, com triângulo vermelho nos mapas.	54
Figura 4.2 – Dados de pluviosidade, umidade relativa de Marechal Cândido Rondon e composição isotópica do ISO05 (Dados de maio de 2019 a dezembro de 2020).	56
Figura 4.3 – Comparativo da composição isotópica da chuva na BP3: os círculos vazados representam a distribuição das médias anuais retirados do OIPC, enquanto que as gotas azuis representam as chuvas da ISO05.	57
Figura 4.4 – Gráfico da distribuição das águas subterrâneas, superficiais e a LMWL da ISO05. As gotas são referentes às precipitações, os losangos à água superficial e os círculos às águas subterrâneas, e os símbolos em vermelho as respectivas médias.	59
Figura 4.5 – Gráfico da relação do $\delta^{18}O$ das águas superficiais e altitude. O ponto ISO04 representa poço cacimba.	60
Figura 4.6 – Diagrama de Piper, subdividido em quatro grupos: grupo 1 (<i>Ca-Mg-HCO₃</i>); grupo 2 (<i>Mg-Ca-HCO₃</i> com <i>NO₃</i>); grupo 3 (<i>Na-HCO₃</i>); grupo 4 (<i>Na-Cl</i> e <i>Na-SO₄</i>).	62
Figura 4.7 – Variação dos principais parâmetros químicos e físico-químicos das fácies hidroquímicas. <i>Boxplot</i> : cinza - grupo 1; verde-água - grupo 2; mostarda - grupo 3.	64

Figura 4.8 – Gráfico de $\delta^{18}O$ versus <i>d-excess</i> das águas subterrâneas. Observa-se por exemplo, valores de $\delta^{18}O$ mais empobrecidos e com maiores valores de <i>d-excess</i>	66
Figura 4.9 – Isoscapes do $\delta^{18}O$ (A), δ^2H (B) e <i>d-excess</i> (C), demonstrados por períodos de coleta.	68
Figura 4.10–Distribuição da composição isotópica das águas subterrâneas por campanha. A) gráfico de dispersão dos pontos com representação em boxplot no canto direito, representando as médias das composições isotópicas das fácies hidroquímicas; B) Boxplot das fácies segmentado por campanha.	69
Figura 4.11–Matriz de correlação das análises químicas das águas subterrâneas. As tonalidades mais escuras indicam correlações fortemente positivas (azul), e negativas (vermelho).	71
Figura 4.12–Gráfico da relação da composição isotópica pela condutividade elétrica e pH, subdivididos em grupos hidroquímicos, pelos meses de coleta/análise.	71
Figura 4.13–Distribuição das pressões de CO_2 na BP3 e base da distribuição média dos isótopos de oxigênio. As numerações 1, 2 e 3 no mapa, correspondem as fácies hidroquímicas, enquanto os círculos ao valor do $\log PCO_2$ (quanto maior o círculo, mais confinado o sistema).	72
Figura 4.14–Mapa potenciométrico, com distribuição dos poços utilizados na interpolação dos dados (a nomenclatura referente aos pontos de coleta). As fácies hidroquímicas foram indicadas nos poços de amostragem: Ca-Mg- HCO_3 (círculo); Ca-Mg- HCO_3 com NO_3 (losango); Na- HCO_3 (triângulo).	74
Figura 4.16–Imagens de satélites das localizações dos poços que correspondem ao Grupo 2. A a D) próximo à urbanização, com poços em cotas inferiores; E a L) poços em áreas rurais, próximos à granjas, agricultura, imóveis rurais e às drenagens.	77

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Isótopos estáveis da água, sua abundância natural e razão isotópica do hidrogênio e oxigênio.	34
Tabela 2.2 – Características das propriedades físicas de $^1H_2^{16}O$, $^2H_2^{16}O$ e $^1H_2^{18}O$. . .	35
Tabela 3.1 – Padrões de referência do laboratório LIA/CEPAS.	49
Tabela 3.2 – Testes analíticos e limite de quantificação dos equipamentos utilizados nas análises.	50
Tabela 4.1 – Composição isotópica das amostras da chuva e dados da estação meteorológica de Marechal Cândido Rondon.	55
Tabela 4.2 – Comparativo da GMWL com as LMWLs das estações mais próximas da BP3.	57
Tabela 4.3 – Amostras de água subterrânea com DBI acima de 10%.	61
Tabela 4.4 – Resumo estatístico das principais análises químicas e físico-químicas das águas subterrâneas e cacimba, segmentados por fácies hidroquímicas (grupos 1, 2 e 3), e testes de comparação múltipla, por Kruskal-Wallis e teste <i>post-hoc</i> de Dunn.	63

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Hipóteses	17
1.2	Objetivos	17
1.3	Localização da área	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Caracterização da área	20
2.1.1	Geologia	20
2.1.1.1	Generalidades e evolução dos estudos da Formação Serra Geral	21
2.1.1.2	Características Estruturais	26
2.1.2	Hidrogeologia e hidrogeoquímica	26
2.1.3	Relevo e geomorfologia	28
2.1.4	Tipos de solo e seu uso e ocupação	29
2.1.5	Caracterização climática	30
2.2	Isótopos ambientais no ciclo hidrológico	32
2.2.1	Precipitação	37
2.3	Estudo da composição isotópica em aquíferos basálticos	40
2.3.1	A composição isotópica no Sistema Aquífero Serra Geral	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Levantamento bibliográfico e composição do banco de dados	45
3.2	Amostragem e análise laboratorial	46
3.2.1	Procedimentos de coleta e determinação da composição isotópica	47
3.2.2	Procedimentos de coleta das amostras para análise hidroquímica	49
3.3	Análise climática e isotópica	50
3.4	Definição do fluxo subterrâneo	51
3.5	Processamento e compilação dos dados	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Precipitação Pluviométrica	53
4.1.1	Caracterização do regime de chuva	53
4.1.2	Composição Isotópica da Precipitação	55
4.2	Águas superficiais	59
4.3	Águas subterrâneas	61
4.3.1	Principais assinaturas hidroquímicas das águas subterrâneas	61
4.3.2	Composição isotópica das águas subterrâneas	66
4.3.3	Correlação dos parâmetros hidroquímicos e isotópicos	69

4.4	Modelo conceitual do fluxo	72
4.4.1	Fluxo subterrâneo	72
4.4.2	Modelo Conceitual	73
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
	Referências	82
	ANEXOS	93
A	POÇOS INATIVOS - MONITORAMENTO DE NÍVEL D'ÁGUA	93
B	LOCALIZAÇÃO E DADOS DOS PONTOS AMOSTRADOS	94
C	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA	95
D	ANÁLISE HIDROQUÍMICA	96
E	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICAS - <i>in situ</i>	97

1 INTRODUÇÃO

Compreender os caminhos percorridos pela água e sua relação com as condições climáticas são informações básicas para avaliar as taxas de renovação e susceptibilidade à contaminação de um aquífero. Estudos sobre a qualidade da água subterrânea podem ser aperfeiçoados sabendo-se a sua fonte de recarga.

Entretanto, os aquíferos vulcânicos apresentam particularidades que torna complexa a compreensão da movimentação das águas somente pela hidrogeologia tradicional. A comunicação dos diferentes fluxos de água subterrânea nesses ambientes ocorre por discontinuidades das rochas marcadas por estruturas primárias (*i.e.* amígdalas e vesículas, juntas de resfriamento) e secundárias (como falhas e fraturas). Assim a água flui devido aos contrastes de permeabilidade entre fraturas e ao redor da matriz da rocha, por ascensão de águas de aquíferos adjacentes, ou pelo aporte da chuva e dos rios, através do movimento gravitacional (TWEED et al., 2005).

Aquíferos fraturados provenientes de rochas vulcânicas como os basaltos são mundialmente importantes. A potencialidade agrícola dos solos formados do intemperismo dos basaltos, propiciam a intensa atividade agrícola e a concentração populacional. O sistema aquífero desse tipo de ambiente tem sido utilizado como fonte de abastecimento para atividades antrópicas, devido à qualidade de suas águas e à facilidade na construção dos poços tubulares. Aquíferos vulcânicos em áreas com extensa agricultura foram alvos de diversos estudos, como nos Estados Unidos (BROWN et al., 2011; LARSON et al., 2000), Israel (DAFNY et al., 2003), Etiópia (ALEMAYEHU et al., 2011), Austrália (LOCSEY; COX, 2003).

A vasta distribuição das rochas vulcânicas pertencentes à Formação Serra Geral demonstram também, a importância do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) no Brasil. De dimensão regional, o aquífero ultrapassa a fronteira brasileira e representa em muitos estados, a principal fonte de abastecimento para consumo humano e para agroindústria (GASTMANS et al., 2010; LASTORIA et al., 2006; ROSA FILHO et al., 2006). Somente no estado do Paraná, onde está localizada a área de estudo, cerca de 57% do total de poços da Companhia de Abastecimento do Estado (SANEPAR) são provenientes do SASG (ATHAYDE; MÜLLER-ATHAYDE, 2015).

Por ser um ambiente anisotrópico e de difícil interpretação do fluxo da água com os métodos tradicionais, os isótopos estáveis têm sido aplicados há muito tempo para identificar fontes de recarga e movimentação da água. A utilização dos isótopos de H e O, para compreensão do fluxo subterrâneo, complementa informações hidrogeológicas levantadas através de técnicas combinadas com hidrodinâmica, hidroquímica, geofísica entre outros (JASECHKO, 2019).

Definidos como traçadores ideais, os isótopos de Oxigênio (^{18}O) e Deutério (2H), como constituintes da molécula da água, servem como marcadores naturais, determinando por exemplo, a origem das águas subterrâneas. Os isótopos estáveis fornecem importantes informações em relação à trajetória da água, e apresentam-se de grande utilidade no auxílio da interpretação dos controles climáticos exercidos na precipitação e sua relação com a recarga das águas subterrâneas (COPLEN et al., 2000; GASTMANS et al., 2021).

O fato da água possuir uma assinatura isotópica única, relacionada aos processos de fracionamento (dependentes da temperatura e, conseqüentemente das variações climáticas), constitui um elo importante na compreensão dos processos de recarga, a partir de uma visão mais global do ciclo hidrológico e suas relações com o clima (GASTMANS et al., 2021).

Na maioria dos casos, a composição isotópica da água subterrânea em uma bacia hidrográfica reflete a média de longo prazo das chuvas na área. Em outros casos, desvios importantes em relação à composição das chuvas são notados. Ao considerar que apenas uma pequena fração da precipitação chega de fato ao aquífero freático, a composição isotópica da água subterrânea pode ser modificada significativamente em relação à linha meteórica local (CLARK; FRITZ, 1997).

A observação onde existem recargas em altitudes mais elevadas, precipitações que ocorrem longe do local de recarga ou ainda precipitação em diferentes condições climáticas, representam alguns dos desafios na interpretação da assinatura isotópica da água subterrânea (JASECHKO, 2019).

A área de estudo do presente trabalho, no estado do Paraná, mais precisamente no extremo oeste, onde situa-se a Bacia Hidrográfica do Paraná 3 (ou BP3), representa uma pequena parcela do intenso vulcanismo da Formação Serra Geral. Dados indicam que a região é uma das maiores produtoras de água subterrânea no estado, e é classificada como a de maior potencial de produção de poços tubulares (ATHAYDE; MÜLLER-ATHAYDE, 2015). Entretanto, não foram encontrados na literatura, estudos relacionados à caracterização hidrogeológica na bacia, através da utilização de isótopos estáveis.

Assim, o presente trabalho, associado ao Projeto Hidrosfera - um esforço conjunto de universidade e centros de pesquisa para caracterizar o Sistema Aquífero Serra Geral na região da BP3 – busca auxiliar na compreensão do ciclo hidrológico da área, através de técnicas combinadas de isótopos estáveis e hidroquímica, para gestão dos recursos hídricos e tomadas de decisão, quanto a correta exploração do recurso hídrico.

1.1 Hipóteses

As principais hipóteses que nortearam o desenvolvimento do presente trabalho são apresentadas a seguir:

- As técnicas de utilização de traçadores ambientais, como isótopos de oxigênio e deutério, associados à uma classificação hidroquímica podem fornecer informações quanto as diferentes condições de circulação das águas subterrâneas;
- O reconhecimento da composição isotópica da precipitação pluviométrica (chuva), as variações espaço-temporais das assinaturas isotópicas das águas na BP3 podem indicar as condições de circulação do aquífero e janelas temporais em que ocorre a recarga no aquífero;
- A integração de ferramentas distintas como hidroquímica, composição isotópica, e hidrogeologia auxiliam na estimativa de níveis de interferência humana no meio ambiente.

1.2 Objetivos

Pretende-se como objetivo principal, gerar um modelo conceitual de fluxo do SASG na BP3, a partir da compreensão das variabilidades temporais e espaciais da composição isotópica de $\delta^{18}O$ e δ^2H , juntamente com a hidroquímica.

Como objetivos específicos, citam-se:

- Caracterizar os principais tipos de fluxo subterrâneo, baseado na interpolação de dados hidrodinâmicos;
- Definir os principais grupos hidroquímicos das águas subterrâneas e avaliar seu comportamento em relação à composição isotópica de $\delta^{18}O$ e δ^2H ;
- Delinear os principais fenômenos climáticos que ocorrem na área, com a utilização da composição isotópica da chuva, aliados a dados meteorológicos;
- Estabelecer uma relação temporal de ocorrência de recarga, a partir da comparação entre as variações sazonais das composições isotópicas da precipitação pluviométrica e das águas subterrâneas;
- Definir a variabilidade espacial e temporal da composição isotópica.

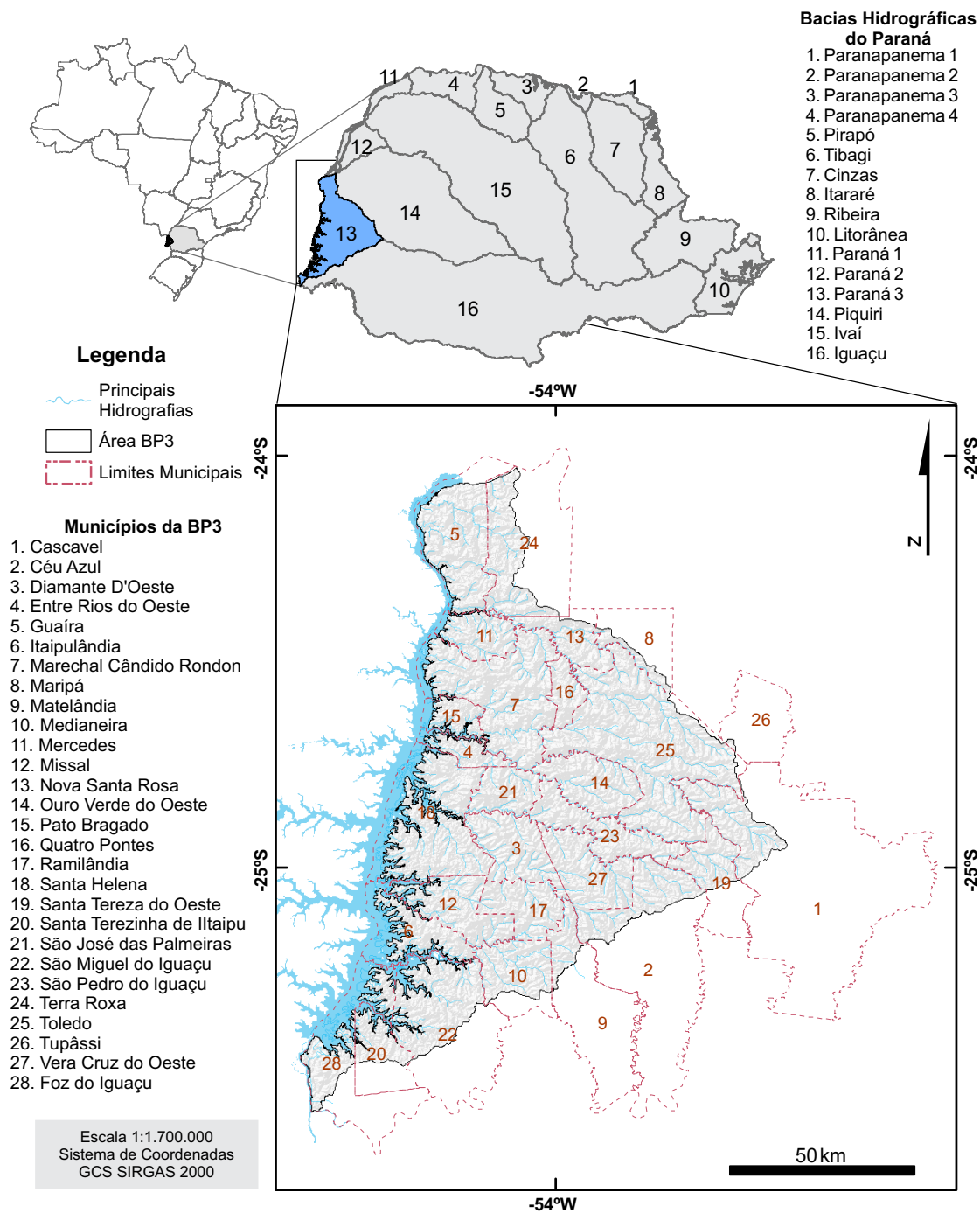
1.3 Localização da área

A bacia do Paraná 3, BP3, está localizada na mesorregião oeste do estado do Paraná, nas latitudes $24^{\circ}01'S$ e $25^{\circ}35'S$ e longitudes $53^{\circ}26'W$ e $54^{\circ}37'W$. A BP3 representa cerca de 4% do território paranaense, ocupando uma área de aproximadamente 8.000 km^2 . Seu limite abrange, parcial ou totalmente, 28 municípios de pequeno e médio porte (Figura 1.1), que totalizam uma população de 997.721 habitantes (IBGE, 2010).

A BP3 é uma área de grande importância hidrológica e econômica. As bacias hidrográficas possuem drenagens, predominantemente, com direções de leste para oeste. Desse modo, suas águas desembocam no médio curso do rio Paraná, diretamente no Lago Itaipu, sétimo maior reservatório do país, com uma área inundada de 1.350 km^2 (ITAIPU BINACIONAL, 2010a). A inundação marginal afeta 16 municípios limítrofes da BP3, que utilizam suas águas para turismo sustentável.

O reservatório é oriundo da maior e mais importante unidade geradora de energia elétrica do país, a Hidrelétrica de Itaipu. Localizada na fronteira do Brasil e Paraguai, nas cidades de Foz do Iguaçu e Ciudad Del Este, a hidrelétrica gera 14.000 MW de potência, e é responsável pelo fornecimento de 11,3% da energia consumida no Brasil e 88,1% no Paraguai (ITAIPU BINACIONAL, 2010b).

Figura 1.1 – Mapa de localização da Bacia do Paraná 3 no Brasil e no Paraná (mapas superiores). Porção inferior com rede hidrográfica e os municípios total ou parcialmente inseridos na BP3 (polígonos em vermelho).



Fonte: Elaborado pela autora.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo é destinado a uma revisão relacionada às características fisiográficas da BP3, análise climatológica, modelos de padrões de fluxo em aquífero fraturado, estudo de isótopos ambientais no ciclo hidrológico, levantamento de estudos da composição isotópica em aquíferos fraturados, e os estudos do tema no SASG.

2.1 Caracterização da área

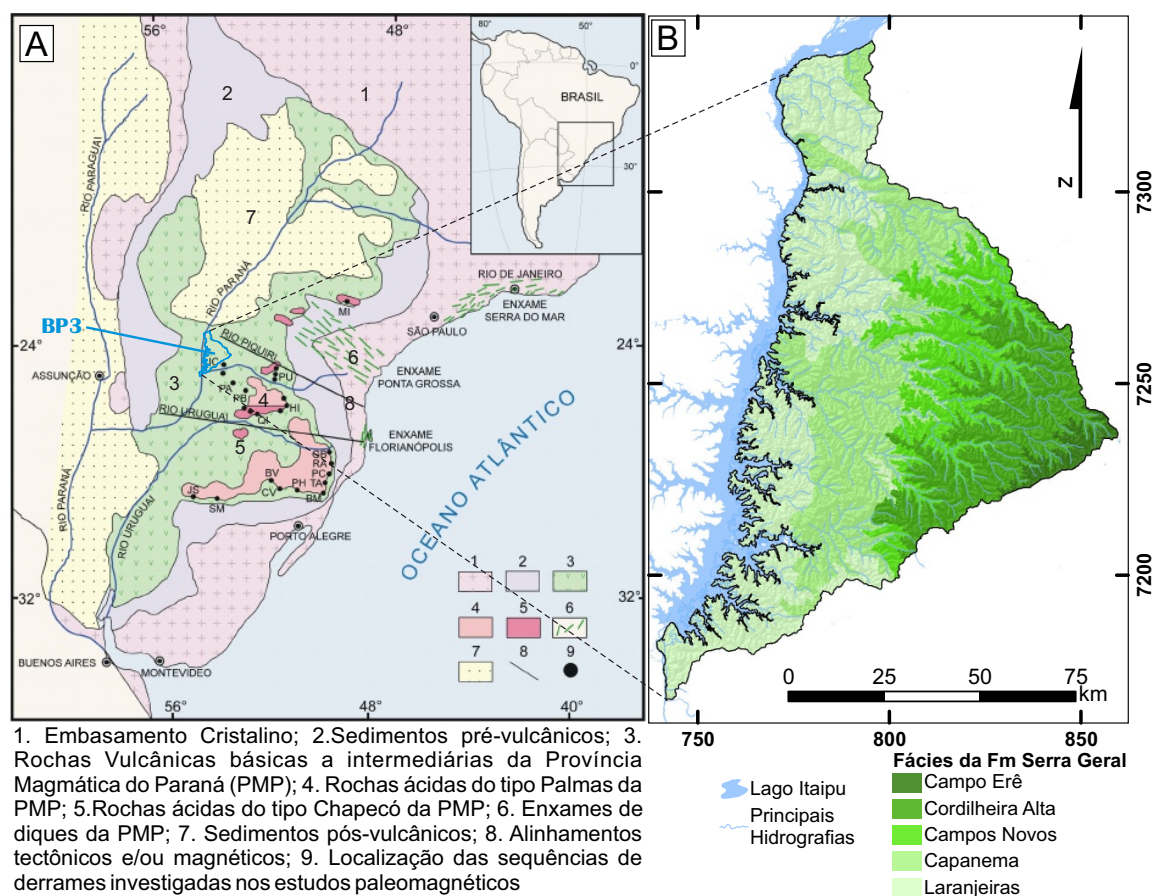
2.1.1 Geologia

A BP3 está inserida no contexto geológico da Bacia do Sedimentar Paraná, uma ampla região sedimentar de porções territoriais no Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai (Figura 2.1 A). Com cerca de 1,5 milhão de km^2 , a bacia possui uma forma ovalada, com extensão maior no eixo N-S, com o Brasil correspondendo ao flanco leste da bacia. A estratigrafia da Bacia compreende um pacote sedimentar-magmático com espessura total máxima de cerca de 7 km , que coincide geograficamente no depocentro estrutural da sinéclise na calha do rio Paraná (MILANI et al., 2007).

O espesso pacote sedimentar acumulou-se desde o Devoniano até o Jurássico, e é consequência de ciclos transgressivos-regressivos, ligados às oscilações do nível relativo do mar no Paleozoico, e de associação de pacotes sedimentares continentais com rochas ígneas. Milani et al. (2007) apresentaram uma divisão desses pacotes por ciclos de deposição, marcados por superfícies de discordância de caráter regional, sendo eles: Rio Ivaí; Paraná; Gondwana I; Gondwana II; Gondwana III; e Bauru (Figura 2.2).

O ciclo representativo da área de estudo corresponde ao pacote sedimentar-magmático do Gondwana III, com rochas associadas à unidade paleozoica do Grupo São Bento, a Formação Serra Geral e a Formação Botucatu (MILANI et al., 2007). Os sedimentos continentais da Fm Botucatu, sotoposto à Fm Serra Geral, são representados principalmente por arenitos médios a finos de fácies eólicas, enquanto o magmatismo Serra Geral marca o fim de eventos de sedimentação extensiva no interior do mega-contidente. Representado por um intenso vulcanismo fissural, a ocorrência Fm Serra Geral é associada à abertura do Oceano Atlântico Sul, com acúmulo de cerca de 2.000 m de lavas, com rede de diques cortando toda a seção sedimentar e múltiplos níveis de soleira, sendo a formação que ocorre integralmente aflorante na BP3.

Figura 2.1 – A) Mapa Geológico simplificado da Bacia do Paraná, com destaque em azul a área de estudo, que corresponde às rochas vulcânicas básicas; B) Mapa geológico de detalhe na região da BP3, com compartimentação da Fm Serra Geral em fácies.



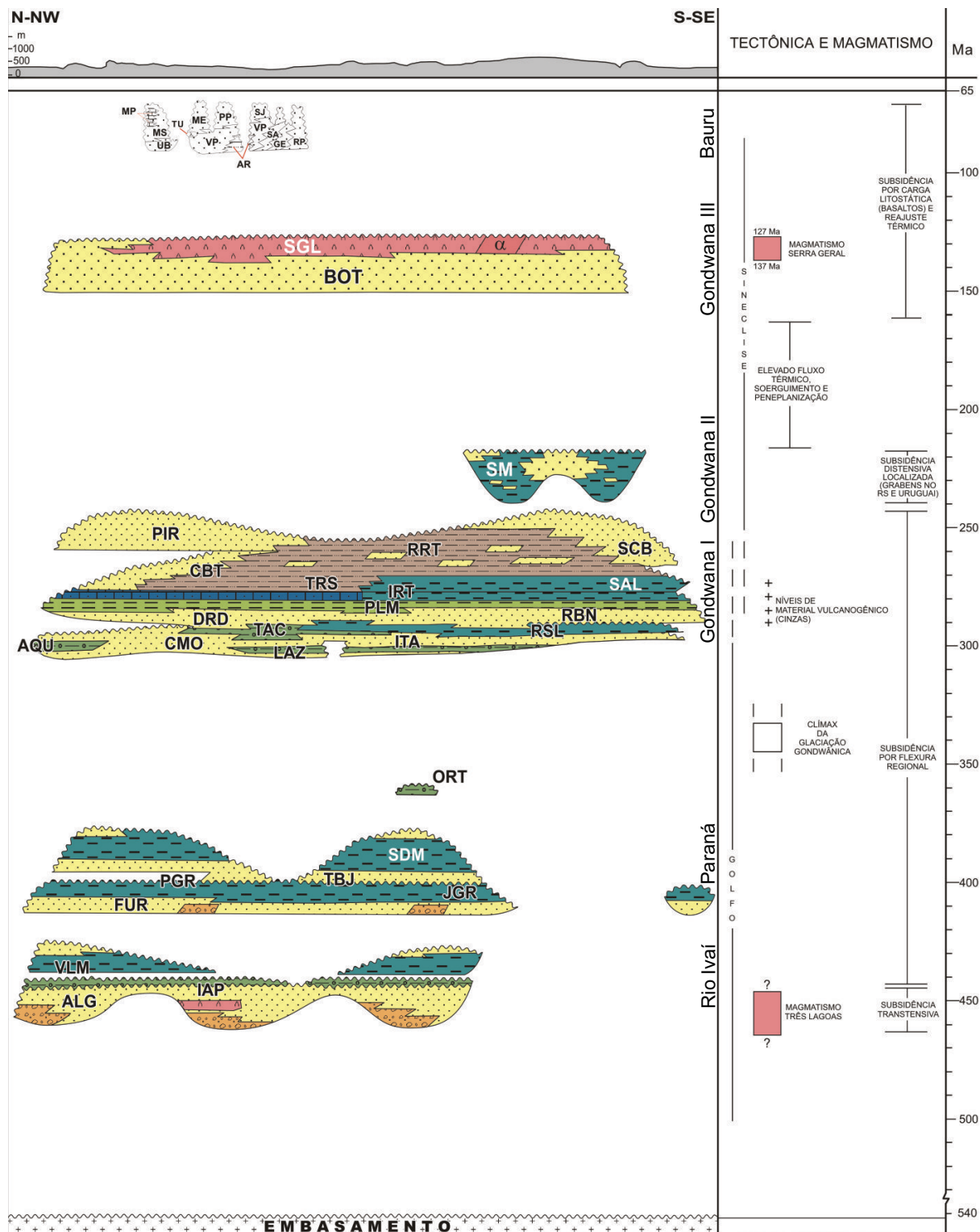
Fonte: A) Adaptado de Marques e Ernesto (2004); B) Adaptado do shapefile da CPRM-GeoSGB <<http://geowebapp.cprm.gov.br/ViewerWEB/>>.

2.1.1.1 Generalidades e evolução dos estudos da Formação Serra Geral

O intenso e extenso magmatismo da Fm Serra Geral recobriu aproximadamente 75% da Bacia do Paraná, estendendo-se no sentido E-W, além o Brasil, entre os territórios do Paraguai e Argentina, e no sentido N-S, no sul de Goiás até o rio da Prata no Uruguai. A Fm Serra Geral também é denominada de Província Ígnea do Paraná (PIP), com cerca de 95% de ocorrência na América do Sul e o restante correspondente à porção africana, no território da Namíbia (LICHT; ARIOLI, 2018).

Em termos litológicos, a Fm Serra Geral pode ser compartimentada em basaltos toleíticos, andesitos basálticos e porções subordinadas de riolitos e riodacitos (PEATE et al., 1992). Os autores propuseram um esquema de nomenclatura baseada na geoquímica que relacionou a abundância de elementos maiores e traço, sendo: basaltos com baixo titânio (LTi) subdivididos em Gramado, Esmeralda e Ribeira; basaltos com alto titânio (HTi), segmentado em Paranapanema, Pitanga e Urubici; e para as porções mais ácidas

Figura 2.2 – Coluna cronoestratigráfica da Bacia do Paraná, com representação dos pacotes sedimentares. A área de estudo representa o vulcanismo da fase Gondwana III, correspondente à sigla SGL.



Fonte: Adaptado de Milani et al. (2007).

de riólitos divididos em Palmas e Chapecó.

Em 2006, o trabalho do Serviço Geológico do Brasil (CPRM) e do Paraná (MINEROPAR) apresentaram uma divisão estratigráfica das rochas vulcânicas através da identificação faciológica (CPRM; MINEROPAR, 2006). A segmentação considerou as variações composicionais, as características texturais e o arranjo entre derrames e intrusivas na região sudoeste do estado do Paraná. Com características distintas, as rochas foram definidas em Campo Êre, Cordilheira Alta, Campos Novos, Capanema e Nova Laranjeiras (Figura 2.1B).

Nas sequências inferiores dos derrames ocorrem as Fácies Novas Laranjeiras, Capanema e Campos Novos. A Fácies Nova Laranjeiras aflora nas cotas mais baixas da bacia, junto à calha do rio Paraná, caracterizada pela ocorrência de basaltos pretos, de aspecto geral vítreo e brilho resinoso, com alteração para cinza castanho-avermelhado de aparência metálica. A Fácies Capanema aflora de maneira sobreposta a Fácies Nova Laranjeiras. Os basaltos dominantes desta fácies variam entre afíricos e microfaneríticos, a fracamente porfiríticos. A Fácies Campos Novos compreende basaltos pretos, microfaneríticos a afaníticos, de aspecto microgranular fino e textura sacaróide (MANASSES et al., 2011).

As sequências superiores englobam as Fácies Cordilheira Alta e Campo Erê. A Fácies Cordilheira Alta possui intercalações de rochas sedimentares interderrames e brechas peperíticas na base dos derrames. A Fácies Campo Erê ocorre na porção oeste e, petrograficamente, são basaltos andesíticos semelhantes aos da fácies Cordilheira Alta, da qual diferem pela ausência dos termos afaníticos e baixo índice de vesiculação (MANASSES et al., 2011). Tais critérios permitiram a otimização cartográfica das rochas na área, porém ainda representavam uma dificuldade na definição de níveis-guia para acompanhamento da continuidade lateral, como ocorrem com as lavas ácidas de outras regiões.

Em 2018, um novo contexto geológico, fruto da síntese da evolução do conhecimento adquirido em mapeamento geológico no estado do Paraná -iniciado pela MINEROPAR (no período de 1981 a 2016) e, posteriormente por ITCG (Instituto Terras, Cartografia e Geologia do Paraná, atual Instituto Água e Terra) até 2018- foi solidária com a estratigrafia geoquímica e a evolução do vulcanismo, com diferença de critérios adotados entre a 1ª fase em 2013 e a 2ª de 2018. A proposta resultou na elevação desta unidade para Grupo Serra Geral, subdivida em Subgrupo Sul e Centro-Norte, totalizando quatro formações e dez membros (LICHT; ARIOLI, 2018).

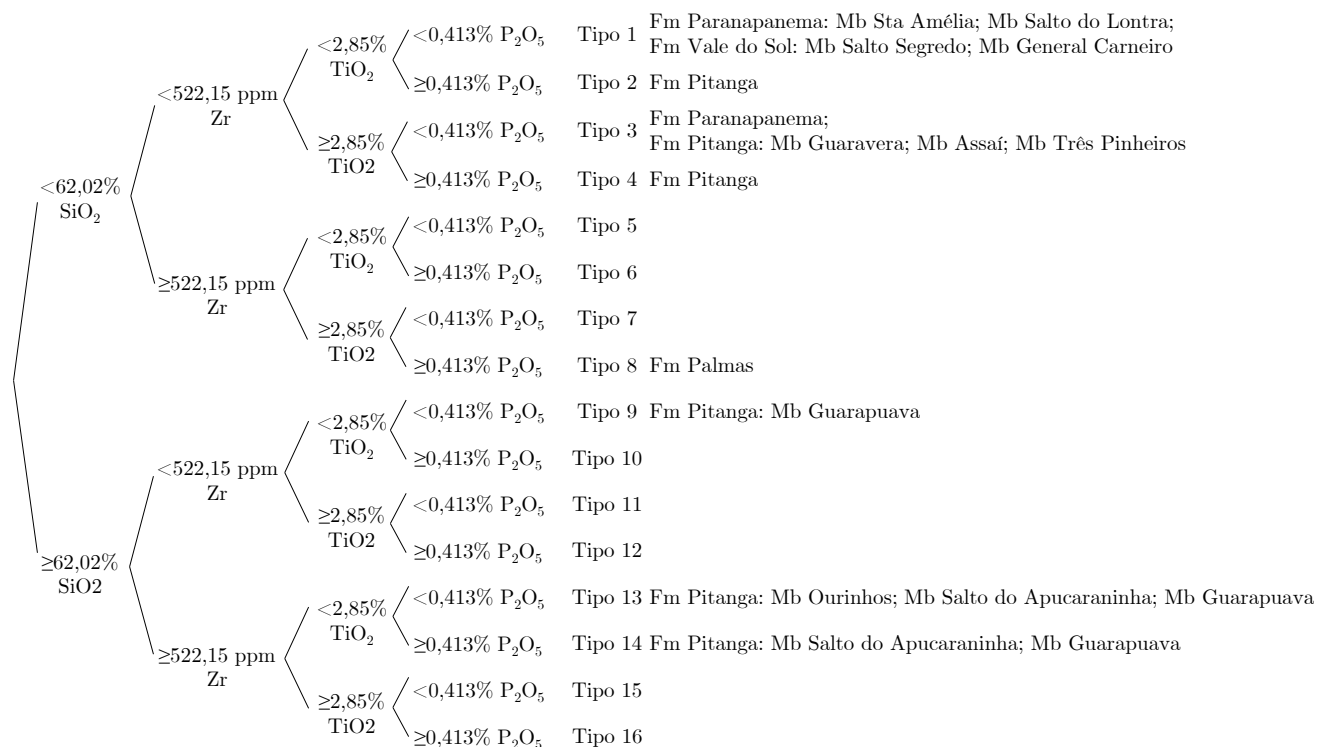
A união das informações sobre análises químicas, estruturais e diversas outras bases de dados compuseram o Mapa Geológico do Grupo Serra Geral no estado do Paraná, em escala 1:250.000. Como trata-se de nova hierarquização, serão aqui descritos as divisões, porém, ao longo do trabalho, serão mantidas as divisões difundidas e aceitas pela comunidade acadêmica que considera as rochas vulcânicas como Formação Serra Geral.

Embora houvesse uma tentativa de se apoiar na proposta de Peate et al. (1992), foi necessário estabelecer uma classificação mais direta, simples e com critérios estatisticamente definidos no mapeamento geológico da Fm Serra Geral no Paraná (LICHT; ARIOLI, 2018). O sistema de classificação considerou os valores-limites de SiO_2 (62,02%), Zr (522,15 ppm), TiO_2 (2,85%), e P_2O_5 (0,413%) (LICHT, 2018; LICHT; LIMA, 2014a; LICHT; LIMA, 2014b). Dos tipos geoquímicos com quantidades significativas de amostras, entre as rochas básicas a intermediárias (<62,02% SiO_2), os tipos 1, 2, 3 e 4, e entre as rochas ácidas (>62,02% SiO_2), os tipos 9, 10, 14, 13 (Figura 2.3).

O Grupo Serra Geral foi segmentado em Subgrupo Serra Geral Sul e Centro-Norte (LICHT; ARIOLI, 2018). Composto por rochas básicas e ácidas, o Subgrupo Serra Geral Sul ocorre principalmente em Santa Catarina e Rio Grande do Sul, e apenas 8,4% território paranaense, na porção sul-sudeste. O subgrupo Serra Geral Centro-Norte, no estado do Paraná, ocupa o restante da porção aflorante, com 91,60% (Figura 2.4).

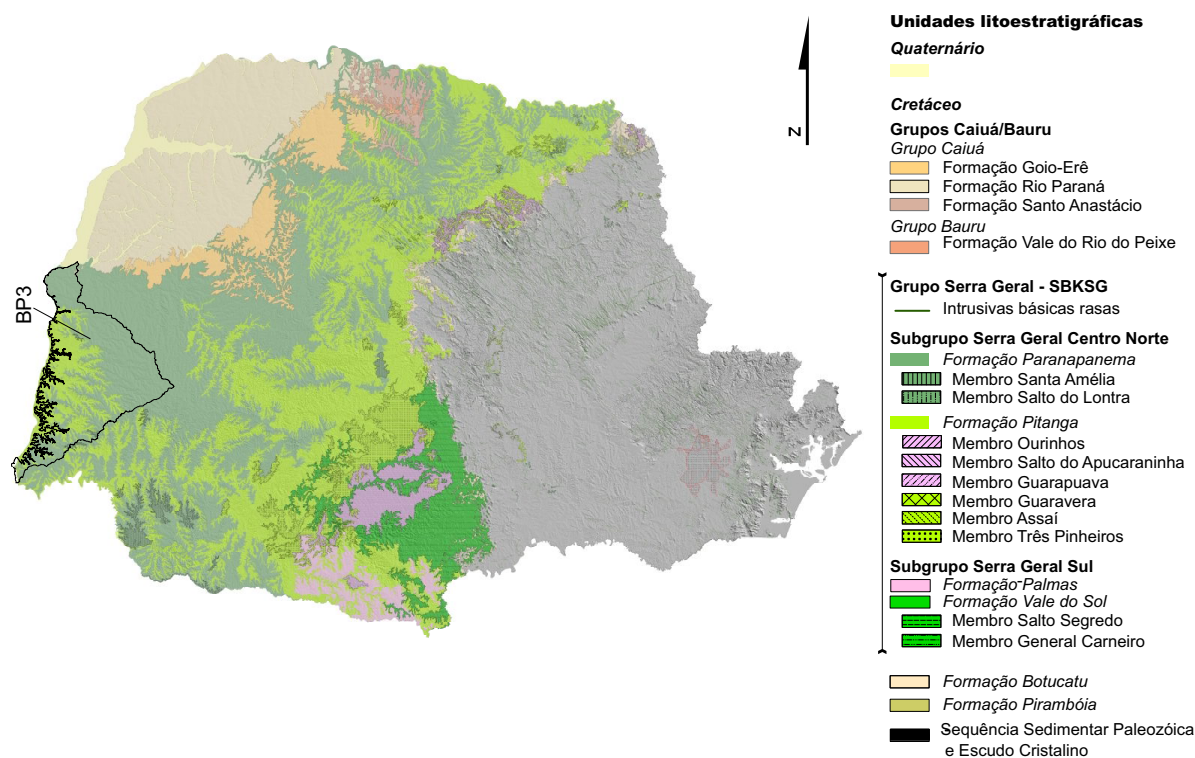
O Subgrupo Serra Geral Sul foi definido pela Formação Palmas e a Formação Vale do Sol, subdividida em Membro Salto Segredo e General Carneiro. Já para o Subgrupo Serra Geral Norte, ocorre a Formação Paranapanema, com o Membro Santa Amélia e Membro Salto do Lontra, e a Formação Pitanga, com os Membros: Ourinhos, Salto do Apucarantina, Guarapuava, Guaravera, Assaí e Três Pinheiros.

Figura 2.3 – Valores limites dos principais elementos utilizados para classificação química, proposta por Licht e Lima (2014a), Licht e Lima (2014b).



Fonte: Adaptado de Licht (2018).

Figura 2.4 – Mapa geológico do Grupo Serra Geral no estado do Paraná, com a proposta da nova hierarquização.



Fonte: Adaptado de Licht (2018).

Localmente, na BP3, ocorrem ambas as formações do Subgrupo Serra Geral Norte, a Formação Paranapanema e a Pitanga. A Formação Pitanga representa a porção basal do Subgrupo Serra Geral Centro-Norte. Ocorre no extremo sul, assentada sobre a Fm Vale do Sol, com aumento de sua espessura em direção ao norte, com adelgaçamento da Fm Vale do Sol assentando-se sobre os arenitos da Fm Botucatu. O contato de topo é transicional para derrames de basaltos toleíticos (contato essencialmente geoquímico). Predominam os derrames *pahoehoe* constituídos essencialmente por derrames de basaltos, andesibasaltos, traquibasaltos e traquiandesitos basálticos de textura afíricas e subafíricas, seguidas pelas porfiríticas.

A Formação Paranapanema distribuída amplamente na porção noroeste do estado do Paraná, é composto por derrames de basaltos e andesibasaltos subalcalinos, que apresentam-se como espessos corpos tabulares do tipo *pahoehoe*. Na porção basal ocorrem depósitos vulcanoclásticos que se tornam cada vez mais escassos em direção ao topo, sendo predominante rochas do tipo porfiríticas. Seu contato com a Fm Pitanga é transicional e seu topo é, em grande parte, coberto pelas rochas sedimentares do Grupo Caiuá e Grupo Bauru. Foi subdivida em Membro Salto do Lontra e Membro Santa Amélia, porém grande parte permanece indivisa.

2.1.1.2 Características Estruturais

Estruturalmente, Athayde et al. (2012) apresentam a anisotropia estrutural do SASG, representado por registros atectônicos no ambiente deposicional vulcânico, e por estruturas tectônicas relacionadas à eventos deformacionais superimpostos gerados em decorrência da evolução tectônica da Bacia do Paraná.

No estado do Paraná há duas direções principais de lineamentos. Estruturas NW estão relacionadas um enxame de diques associados ao soerguimentos, conhecidos como Arco de Ponta Grossa. Os lineamentos NE, que em geral, estão perpendiculares às grandes drenagens, são paralelos às estruturas do embasamento da Bacia do Paraná, com destaque para os lineamentos Jacutinga-Guaxupé. Ainda segundo os autores, na região de estudo pode ser classificada como o Compartimento Foz do Iguaçu, em que predominam lineamentos com direção N40W a N60W (ATHAYDE et al., 2012).

2.1.2 Hidrogeologia e hidrogeoquímica

O aquífero SASG é de grande importância para o Paraná. Segundo dados do relatório do plano estadual de recursos hídricos, SUDERHSA e SEMA (2010), o SASG possui 5906 poços outorgados, com 1167 inseridos na BP3. Desse total de poços no estado, 617 são outorgados para a Companhia de Saneamento do Paraná, SANEPAR, e atendem 174 municípios. Quando comparado aos demais aquíferos do estado, o SASG representa 60% do volume total captado dos mananciais subterrâneos de gestão da SANEPAR.

Devido as suas características geomorfológicas e hidrogeológicas, o SASG no estado do Paraná, pode ser subdividido em Serra Geral Norte e Sul. O Serra Geral Norte - onde ocorre a BP3 - é o setor de maior produção de água, com 4.762 poços outorgados pela SUDERHSA. Marcado por uma vazão média de exploração de $11 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, e vazão máxima de $190 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, possui solos espessos (entre 10 a 50 m), e derrames de composição mais básicos. Comparativamente, no aquífero Serra Geral Sul, há 1144 poços cadastrados e possui menor vazão média explotada ($7,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$), solos menos espessos (entre 0 e 10 m) e rochas de composição mais ácida (SUDERHSA; SEMA, 2010).

Quanto a hidrogeologia, as rochas da Formação Serra Geral constituem o aquífero fraturado homônimo (SASG). Os aquíferos fraturados possuem conectividade hidráulica marcada por porosidade e permeabilidade secundária, através das zonas de fraqueza das rochas. De modo geral, os derrames do SASG apresentam diferentes fases de fluxo: caracterizados por basaltos vesiculares e amigdaloidais nas porções superiores; basaltos maciços a fraturados nas regiões centrais; e a base, vesicular ou não, composta por basaltos

com fraturas de contato (FRAGA, 1986; GIAMPÁ; SOUZA, 1982; HINDI, 2007; NERY; MACARI, 2006; REBOUÇAS, 1978).

Assim, a percolação da água é favorecida pelas estruturas como amígdalas e vesículas presentes no topo do basalto, bem como juntas e falhas sub-horizontas e sub-verticais, e contatos inter-derrames. Tais características, conferem ao SASG um caráter heterogêneo e fortemente anisotrópico, com características hidrogeológicas muito variáveis (BITTENCOURT et al., 2003; GIAMPÁ; SOUZA, 1982; REBOUÇAS, 1978).

As características hidroquímicas das águas do SASG foram intensamente exploradas em vários estados. De modo geral, há uma predominância das águas serem bicarbonatadas cálcicas e secundariamente magnesianas e/ou mistas. A tipologia está associada, principalmente, ao intemperismo de minerais cálcicos presentes nos basaltos, como plagioclásio e minerais ferromagnesianos, como o piroxênio e olivina, com um pH que varia de ácido a alcalino (ATHAYDE et al., 2007; BITTENCOURT, 1978; BITTENCOURT et al., 2003; BUCHMANN FILHO et al., 2002; FRAGA, 1986; GASTMANS et al., 2013; GASTMANS et al., 2016; GASTMANS et al., 2017a; GIAMPÁ; SOUZA, 1982; MANASSES et al., 2007; QUAGGIO et al., 2018; ROSA FILHO et al., 2006).

Em menor proporção, todavia, ocorrem águas bicarbonatadas sódicas, e até sulfatadas cálcio-sódicas. Essa tipologia, por se distanciar da composição química dos derrames basálticos, foi intensamente associada a uma interconexão hidráulica com aquíferos adjacentes, como o Sistema Aquífero Guarani (SAG) e aquíferos paleozoicos, (ATHAYDE et al., 2014; BITTENCOURT et al., 2003; BUCHMANN FILHO et al., 2002; FRAGA, 1986; GASTMANS et al., 2017a; GASTMANS et al., 2017b; MANASSES et al., 2011; ROSA FILHO et al., 2006). Sob influência de condicionantes estruturais e poços em cotas topográficas mais baixas, haveria uma elevação da cota potenciométrica do SAG em relação a cota potenciométrica regional do SASG. Isso explicaria as temperaturas mais elevadas e os teores anômalos de SO_4 e Na na água (ATHAYDE et al., 2007; ATHAYDE et al., 2014).

Em contrapartida, Gastmans et al. (2016) associaram as águas bicarbonatadas sódicas à sua evolução hidrogeoquímica. A interação rocha-água associada a um maior tempo de residência, contribuiria para um acréscimo nos valores de Sólidos Dissolvidos Totais (STD). A dissolução de plagioclásios e piroxênios, na presença de CO_2 atmosférico, levariam à formação de minerais secundários, como caulinita, com liberação de Ca , Na , Mg , Si e HCO_3 na água. Com o consumo do CO_2 para produção de HCO_3 , ocorreria um aumento da alcalinidade e, conseqüentemente, de STD.

2.1.3 Relevo e geomorfologia

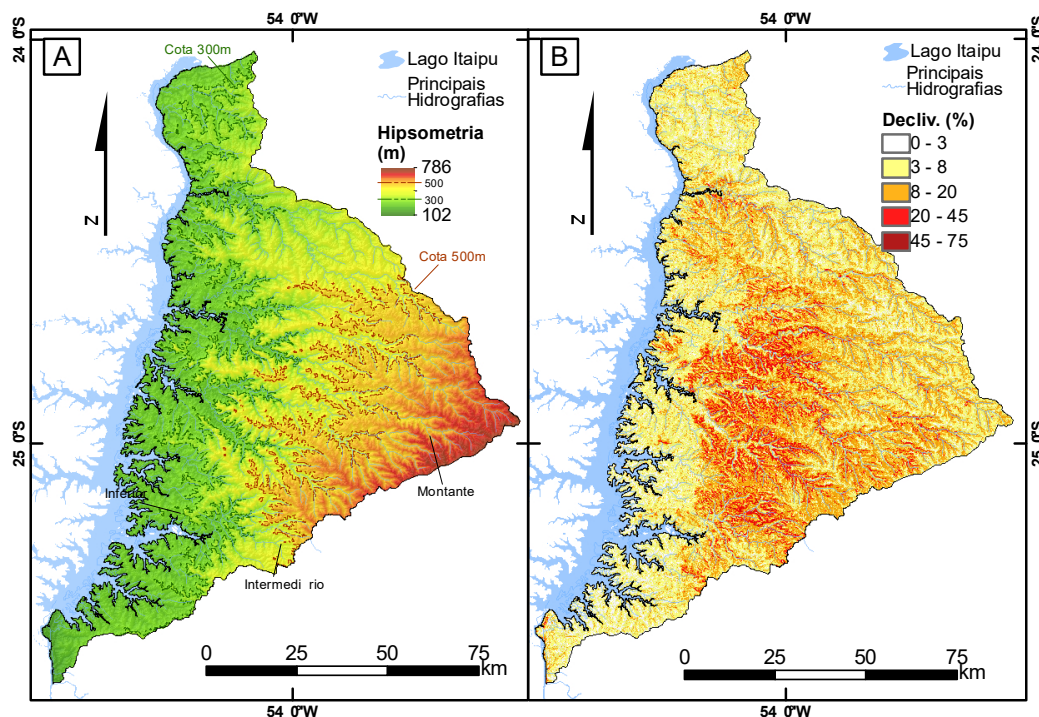
Variações topográficas e morfológicas na BP3 são notáveis mesmo com a hegemonia das rochas vulcânicas. Pelas definições do atlas geomorfológico do estado do Paraná, MINEROPAR e UFPR (2006), a área situa-se na unidade morfoestrutural e morfoescultural da Bacia Sedimentar do Paraná, na Zona de Capeamento Arenito-Basáltico, apresentada como o Terceiro Planalto Paranaense.

A BP3 está situada em uma região de planaltos, com inclinação geral para oeste-noroeste. As cotas variam de 786 *m* na região leste, ao longo do divisor de águas, até 102 *m* na porção oeste, nas proximidades do exutório da bacia (Figura 2.5A). Devido as características distintas, é possível subdividir a região em três setores, montante, intermediário e inferior (ROCHA; BADE, 2018).

O setor montante possui as maiores elevações, com cotas entre 500 e 786 *m*, e abriga as principais nascentes dos rios. Com predomínio de colinas amplas e médias com topos planos, alongados e vales em V, e declividades que variam entre 0 e 12%. O setor intermediário, de cotas entre 300 e 500 metros de altitude, corresponde à região de maior dissecação atual da bacia (Figura 2.5B). Possui vertentes convexo-côncavas e convexo-retilíneas, declividades entre 6 a 30%, e vales em V e U, com um aspecto geral de relevo de morros. Por fim o setor inferior, às margens do rio Paraná, com altitudes mais baixas, até 300 *m*, apresenta um ambiente de menor entalhe geomorfológico. Composto por colinas médias e amplas, topos largos e achatados, baixa declividade (0 a 3%), vales em V aberto e vertentes convexo-retilíneas (ROCHA; BADE, 2018).

Quanto aos padrões de drenagem, os rios da área de estudo possuem um padrão predominantemente dentrítico e sub-dendrítico, embora ocorra o padrão sub-angular, sendo suas características fisiográficas um reflexo do contexto geológico e geomorfológico nas quais estão inseridas (UNIOESTE et al., 2014).

Figura 2.5 – Características do relevo. A) Hipsometria da BP3, a partir de MDT, no setor montante, com porções mais altas (com cotas de 500 a 786 m), a região intermediária (300 a 500 m), e setor inferior, com cotas mais baixas próximo ao rio Paraná (entre 102 e 300); B) Declividade do terreno.



Fonte: (A) Compilado de (NASA et al., 2009; ROCHA; BADE, 2018); (B) EMBRAPA (1979).

2.1.4 Tipos de solo e seu uso e ocupação

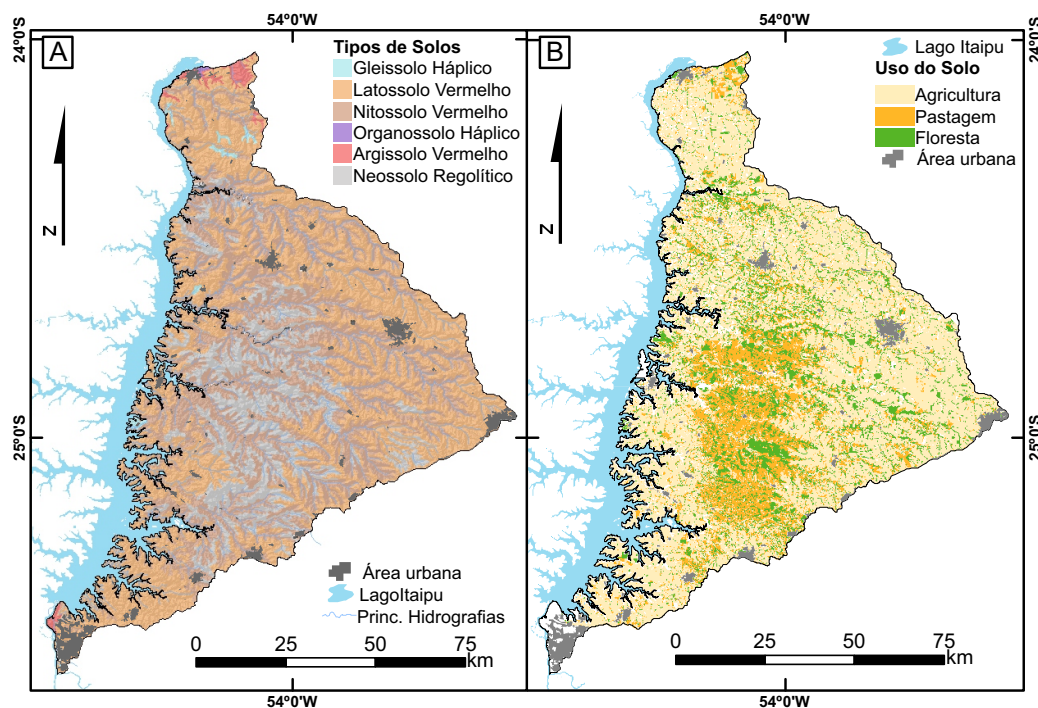
A cobertura de solo na BP3 é apresentada na Figura 2.6A. Representada predominantemente por Latossolos Vermelhos e seus subtipos (eutrófico, eutroférico, distrófico, distroférico e aluminoférico), que perfazem 44,82% do total da área; seguidos por Nossolos Vermelhos, com dois subtipos (eutroférico e distroférico), que somam 38,73% da área; Neossolos Litólico eutrófico que cobrem 14,14% de extensão da área; e o restante correspondendo à Argissolo Vermelho eutroférico, Gleissolo Háptico e Organossolo Háptico, que somados perfazem 2,31% da área da BP3 (EMBRAPA, 2007).

O uso e ocupação do solo é predominantemente agropecuário. Atualmente há a predominância de agricultura intensiva que corresponde à 72,23% da bacia, seguida de uso misto com 20,60% e pastagem com 2,1%, que combinados representam 94,93% do total da área. O restante, divididos em cobertura florestal, áreas urbanas e represas totalizam 5,07% da área (Figura 2.6B)(UNIOESTE et al., 2014).

Os principais cultivos agrícolas são de soja, milho, trigo e aveia e apresentam sistema

de manejo de plantio direto. A distribuição de áreas agrícolas está associada aos setores de relevos com baixa dissecação e solos mais profundos, no alto e baixo da bacia. Enquanto que no setor intermediário da bacia, predomina a atividade pecuária, com relevo mais dissecado e solos rasos (ROCHA; BADE, 2018).

Figura 2.6 – Tipos de solos (A) e uso e ocupação da região (B).



Fonte: A) Adaptado de EMBRAPA (2007); B) Baseado em UNIOESTE et al. (2014).

2.1.5 Caracterização climática

O clima na região da BP3 pode ser classificado pela definição de Köppen–Geiger, como Cfa - subtropical úmida com verão quente sem período seco (ALVARES et al., 2013; PEEL et al., 2007). O atlas climático do estado do Paraná gerado a partir do banco de dados do Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná (IAPAR) e do Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR) apresenta as principais características climáticas da área (Figura 2.7). A Figura 2.7(A a C) representa graficamente, a distribuição das temperaturas médias anuais (entre 20,1 a 23 °C), a umidade relativa anual da área que conserva-se entre 70,1 a 80% - relacionada à quantidade de vapor existente na atmosfera, e evapotranspiração que permanece na faixa de 900 a 1000 mm (NITSCHKE et al., 2019).

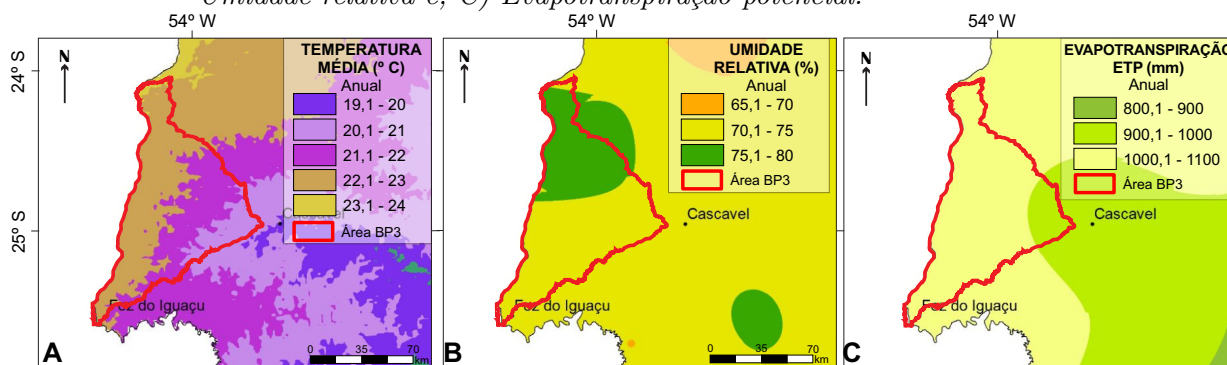
A distribuição das precipitações médias anuais, de acordo com o Atlas Pluviométrico do Brasil (CPRM, 2011), indica que nas proximidades do município de Cascavel ocorre a maior concentração anual de chuva, com valores próximos a 1900 mm, e redução de cerca

de 300 *mm*, sentido Guaíra (Figura 2.8A). Com a observação das isoietas do acúmulo trimestral das chuvas, identificou-se que durante o meio da primavera até fim do verão, definidos, respectivamente, pelos trimestres OND (outubro, novembro e dezembro) e JFM (janeiro, fevereiro e março), são as estações em que ocorrem as maiores precipitações (Figura 2.8B).

A geração de gráficos de distribuição mensal das chuvas foram feitas a partir da coleta de dados da série histórica da chuva para os municípios de Guaíra (de 1941 a 2017), Cascavel (1971 a 2017) e Foz do Iguaçu (1942 a 2008), que representam respectivamente as porções norte, leste e sul da área. Os dados foram obtidos no portal HIDROWEB, ferramenta integrante do Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos da Agência Nacional de Águas (Figura 2.8C). Os gráficos complementam a análise da distribuição trimestral. Embora não ocorra um período de estiagem, os menores registros de precipitação pluviométrica ocorrem em agosto, com valores acima 70 *mm*. Além disso, as médias anuais da série histórica apresentam similaridades no padrão de distribuição de chuvas entre os municípios (ANA, 2018).

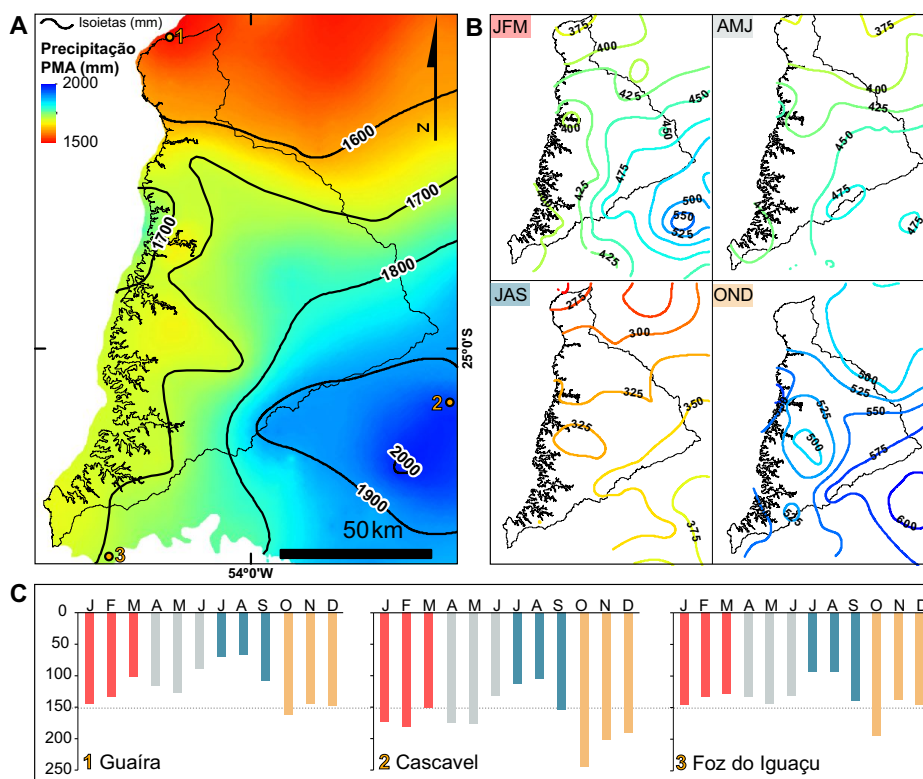
Os balanços hídricos mensais de estações convencionais (Foz do Iguaçu e Marechal Cândido Rondon) e virtuais (Terra Roxa e Diamante D'Oeste) foram obtidos através do Sistema de Suporte à Decisão Agropecuária do Instituto Nacional de Meteorologia (SISDAGRO/INMET) (INMET, s.a.). Dados de 30 anos demonstraram um baixo déficit hídrico em Marechal Cândido Rondon, com apenas 0,78 *mm* (entre março e agosto) e em Terra Roxa com 3,56 *mm*, em agosto (Figura 2.9). O excedente hídrico variou entre 410 a 800 *mm*, respectivamente em Marechal Cândido Rondon e Diamante D'Oeste. Comparativamente, a análise realizada por Carvalho e Stipp (2004) definiu para Foz do Iguaçu, Cascavel, Guaíra e São Miguel do Iguaçu, regiões sem deficiência hídrica, e excedentes que variaram entre 599,8 a 1036,9 *mm*.

Figura 2.7 – Características climáticas da BP3. A) Distribuição da temperatura média; B) Umidade relativa e; C) Evapotranspiração potencial.



Fonte: Adaptado do atlas climático do estado do Paraná, Nitsche et al. (2019).

Figura 2.8 – Mapa de isoietas com a precipitação média anual da chuva (A), e o acúmulo das precipitações por trimestre (B). Em (C), distribuição das chuvas nos municípios de Guaíra, Cascavel e Foz do Iguaçu.



Fonte: Elaborado a partir de dados do Atlas Pluviométrico do Brasil (CPRM, 2011) e do Hidroweb (ANA, 2018).

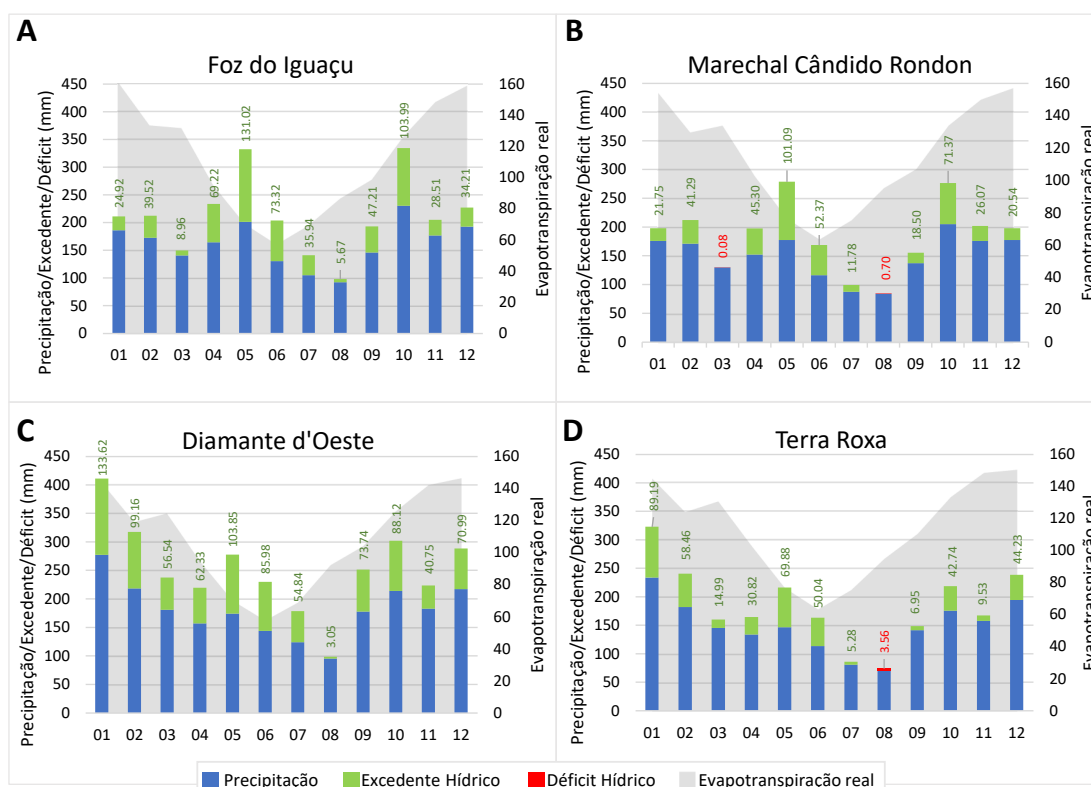
2.2 Isótopos ambientais no ciclo hidrológico

Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico, em que os núcleos possuem o mesmo número atômico (mesmo número de prótons), mas diferente massa atômica (diferente números de nêutrons) (Figura 2.10). Pela estabilidade do núcleo atômico, os isótopos podem ser definidos como instáveis (radioativos) ou estáveis (HOEFS, 2018).

Os radioativos, por possuírem um excesso de prótons ou nêutrons, geram instabilidade no núcleo atômico e por um processo espontâneo sofrem decaimento radioativo com liberação de energia e variação na abundância de isótopos. Por outro lado, os isótopos estáveis possuem a razão de nêutrons e prótons próximos a 1 (variando até 1,5 para o isótopo estável mais pesado), que lhes conferem uma maior estabilidade ao núcleo, sem ocorrer o decaimento (HOEFS, 2018).

Os isótopos ambientais são assim denominados por serem abundantes no meio ambiente e de baixo peso atômico. São eles o Hidrogênio (*H*), Oxigênio (*O*), Carbono (*C*),

Figura 2.9 – Balanço hídrico das estações convencionais A e B, e virtuais C e D.



Fonte: Elaborado a partir de dados do INMET, disponível em: <<http://sisdagro.inmet.gov.br/sisdagro/app/index>>.

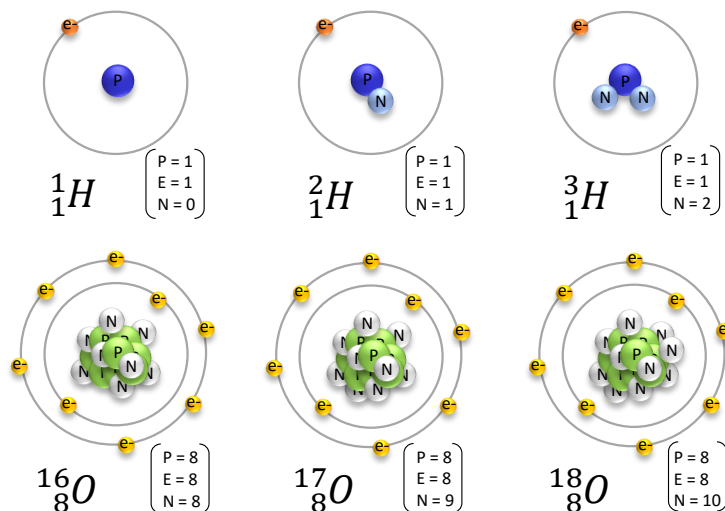
Nitrogênio (*N*) e Enxofre (*S*), e estão presentes nos principais compostos dos sistemas biológicos, geológicos e hidrológicos. Conseqüentemente, são excelentes traçadores nos ciclos da água, do carbono, de nutrientes e solutos, contribuindo consideravelmente no entendimento dos ciclos biogeoquímicos (CLARK; FRITZ, 1997).

Como constituintes da molécula da água, os isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio, são amplamente utilizados para a compreensão da sua movimentação ao longo do ciclo hidrológico, uma vez que, durante as mudanças de fase da água ocorrem variações em suas abundâncias relativas, que originam moléculas de água distintas, denominadas de isotopólogos (CLARK; FRITZ, 1997; MOOK, 2000).

Naturalmente, muitos elementos possuem dois ou mais isótopos estáveis ou radioativos. Como as propriedades químicas de um determinado elemento são em função do seu número atômico, isso sugere que, entre os isótopos de um mesmo elemento, suas propriedades químicas serão, essencialmente, idênticas. Contudo, fenômenos naturais que causem diferenças químicas e físicas no ambiente resultam em uma variação na abundância dos isótopos, que podem auxiliar na compreensão dos processos físico-químicos (HOEFS, 2018; MOOK, 2000).

Em geral há uma predominância de ocorrer mais isótopos leves, enquanto os pesados

Figura 2.10 – Exemplo dos isótopos de hidrogênio e oxigênio, com seus respectivos número atômico (prótons) e massa atômica (nêutrons).



Fonte: Elaborado pela autora

ocorrem como traço (HOEFS, 2018). Devido às diferentes proporções na abundância natural dos isótopos, suas determinações são feitas com base na razão entre o isótopo menos abundante e o mais abundante em questão, com os resultados expressos em relação a um padrão (MOOK, 2000). A Tabela 2.1 apresenta as variações na abundância e a razão dos isótopos de Oxigênio e Hidrogênio.

Tabela 2.1 – Isótopos estáveis da água, sua abundância natural e razão isotópica do hidrogênio e oxigênio.

Elemento	Hidrogênio		Oxigênio		
	${}^1\text{H}$	${}^2\text{H}$	${}^{16}\text{O}$	${}^{17}\text{O}$	${}^{18}\text{O}$
Número Atômico ⁽¹⁾	1	1	16	16	16
Massa Atômica ⁽¹⁾	1	2	16	17	18
Abundância natural (%) ⁽¹⁾	99,9885	0,0115	99,757	0,038	0,205
Razão Isotópica ($\times 10^{-6}$) ⁽²⁾	${}^1\text{H}/{}^2\text{H}$		${}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}$	${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$	
	155,76 ± 0,05		379,9 ± 0,8	2005,20 ± 0,45	

Fonte: ⁽¹⁾ Rosman e Taylor (1998); ⁽²⁾ Clark e Fritz (1997)

Para o ciclo hidrológico, o primeiro padrão definido para os isótopos de Oxigênio e Hidrogênio foi proposto no clássico trabalho de Craig (1961a). Baseado na composição média de Deutério (${}^2\text{H}$) e Oxigênio-18 (${}^{18}\text{O}$) em amostras dos oceanos, o padrão foi estabelecido como *Standard Mean Ocean Water* (SMOW). Posteriormente, foi substituído pelo *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW), reproduzido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, *International Atomic Energy Agency*), em Viena, na Áustria (ROZANSKI et al., 1993). Como os valores entre os isótopos leves e pesados são despro-

porcionais (na escala de $\times 10^{-3}$), a notação é feita em delta permil ($\delta \text{‰}$), correspondente à relação isotópica de uma amostra por um padrão, dado por exemplo, pela equação do oxigênio:

$$\delta^{18}O_{amostra} = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{amostra}}{(^{18}O/^{16}O)_{referência}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (\text{‰ VSMOW}) \quad (2.1)$$

Assim, os valores positivos de δ indicam razões isotópicas que excedem o VSMOW, enquanto os valores negativos de δ possuem razões isotópicas inferiores ao VSMOW. Em termos relativos, pode se dizer que os valores positivos possuem maior conteúdo isotópico pesado (águas enriquecidas), e os valores negativos indicam águas com maior conteúdo em isótopos leves (águas empobrecidas) (JASECHKO, 2019).

Como já mencionado, as diferenças nas massas atômicas entre os elementos, como por exemplo das moléculas de água, geram propriedades físicas específicas (Tabela 2.2), e representam um fator condicionante no processo de partição dos isótopos quando sujeitos às mudanças climáticas ou geográficas. A partição, conhecida como fracionamento isotópico, está relacionada à transição de fases de um composto (vapor-líquido-sólido), com processos físicos ou químicos que são influenciados por fenômenos geográficos e climáticos (MOOK, 2000).

Tabela 2.2 – Características das propriedades físicas de $^1H_2^{16}O$, $^2H_2^{16}O$ e $^1H_2^{18}O$

Propriedade	$^1H_2^{16}O$	$^2H_2^{16}O$	$^1H_2^{18}O$
Densidade (20 °C, em g/cm^3)	0,997	1,1051	1,1106
Temperatura de maior densidade (°C)	3,98	11,24	4,30
Ponto de Fusão (760 Torr, em °C)	0,00	381	0,28
Ponto de Ebulição (760 Torr, em °C)	100,00	101,42	100,14
Pressão de vapor (em 100 °C, em Torr)	760,00	721,60	-
Viscosidade (em 20 °C, em centipoise)	1,002	1,247	1,056

Fonte: Hoefs (2018)

O fracionamento isotópico foi, a princípio, estudado por Urey (1947) que notou que as trocas de isótopos entre duas espécies/fases moleculares eram fatores diretamente dependentes da temperatura. Basicamente, o processo termodinâmico altera as taxas de reação entre espécies isotópicas, devido à diferença na força de ligação entre os isótopos leves e pesados de um elemento (MOOK, 2000). O fenômeno pode ser interpretado como um aumento relativo da velocidade das condições cinéticas, com um aumento na taxa de reação que segue a ordem: $^1H_2^{16}O > ^2H_2^{16}O > ^1H_2^{18}O$ (CLARK; FRITZ, 1997).

Os isótopos pesados, de maior massa molecular, possuem menor mobilidade e menor velocidade de difusão. Com isso é necessária uma maior energia de dissociação, quando comparados aos isótopos leves. Assim, os isótopos pesados estão intimamente associados às fases condensadas (reagentes da reação), e os isótopos leves às fases evaporadas no

ciclo hidrológico (produtos da reação) (COOK; HERCZEG, 2000). Por conseguinte, o fracionamento isotópico produz abundâncias discrepantes entre o isótopo mais leve e o mais pesado. De modo a apresentar essa desproporcionalidade, expressa-se a taxa das razões isotópicas entre o reagente e produto pelo fator de fracionamento (α), expressa na Equação 2.2 com seu exemplo para o oxigênio (CLARK; FRITZ, 1997):

$$\alpha = \frac{R_{reagente}}{R_{produto}} \quad (2.2)$$

$$e.g \left\{ \alpha^{18}O_{líquido-vapor} = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{líquido}}{(^{18}O/^{16}O)_{vapor}} \right\}$$

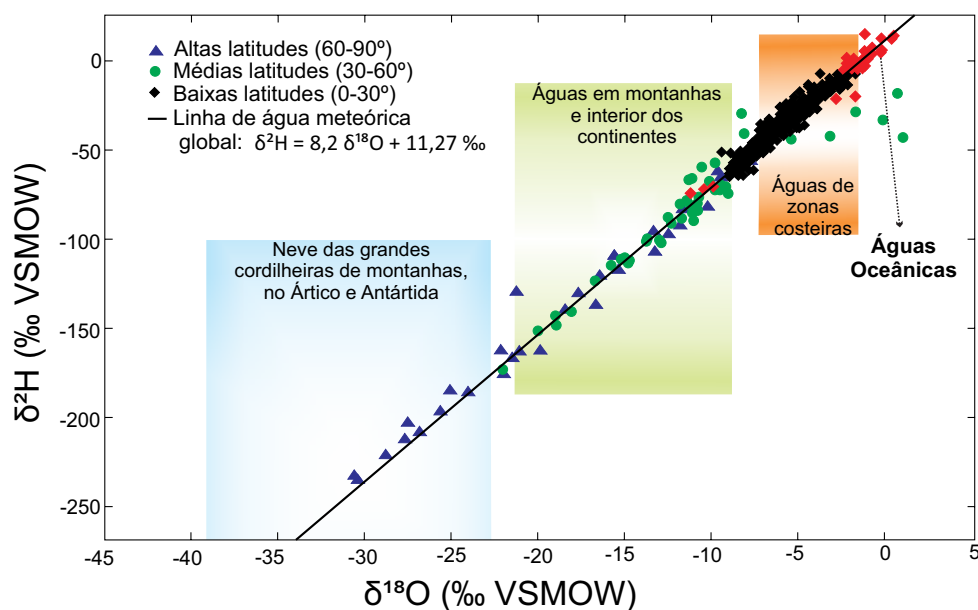
Dentre os tipos de fracionamento isotópico, há o termodinâmico (ou em equilíbrio), e o cinético (em não-equilíbrio). Fracionamento termodinâmico é totalmente dependente da temperatura, e ocorre quando as duas fases de um sistema estão em equilíbrio constante, com uma reação de duplo sentido (Equação 2.3) (MOOK, 2000). Entretanto, não significa que as duas fases possuam proporções iguais dos elementos leves e pesados, mas sim que, a razão entre essas proporções são constantes em uma determinada temperatura.



Por outro lado, em uma situação de não-equilíbrio, a reação ocorre em um único sentido (*Reagente* \Rightarrow *Produto*), tal como no processo de evaporação da água de um meio, com retirada imediata do vapor para outro local (COOK; HERCZEG, 2000). Em geral, o fracionamento cinético está relacionado aos processos de evaporação do solo, na interface de corpos d'água e no ar não saturado, durante a queda das gotas de chuva mais próximo à superfície (DANSGAARD, 1964; JASECHKO, 2019).

Em investigações hidrológicas aplicadas, é possível utilizar os isótopos ambientais em uma gama de estudos. Dentre eles, a abordagem de problemas relacionados às águas subterrâneas como um recurso sustentável, para traçar a origem, a atuação de processos climáticos durante recarga, delinear sistemas de fluxo, compreender a inter-relação entre reservatórios superficiais e subterrâneos, desvendar possíveis interconexões entre aquíferos e definir riscos e contaminação dos recursos hídricos (BARBOSA et al., 2018; JASECHKO, 2019). A abordagem no presente trabalho, dos isótopos de Oxigênio-18 e Deutério no ciclo hidrológico, foi destinada ao entendimento dos processos de precipitação pluviométrica, inter-relação entre águas superficiais e subterrâneas e, origem e mecanismos de recarga dos aquíferos.

Figura 2.11 – Relação meteórica de 2H e ^{18}O na precipitação e variação na composição isotópica por regiões climáticas e fisiográficas.



Fonte: Adaptado de Barbosa et al. (2018).

2.2.1 Precipitação

Em uma tentativa de estabelecer a exata natureza das águas meteóricas, Craig (1961b) analisou em escala global, amostras de precipitação de várias regiões climáticas, nas quais encontrou uma importante correlação entre 2H e ^{18}O , expressa na clássica Equação 2.4, definida pela Linha de Água Meteórica Global (*Global Meteoric Water Line* - GMWL). A GMWL representa a relação média de diversas linhas de água meteórica local (*Local Meteoric Water Line* - LMWL), expressa por uma reta de regressão (Figura 2.11).

$$\delta^2H = 8 \cdot \delta^{18}O + 10 \text{ [‰ SMOW]} \quad (2.4)$$

Posteriormente, com o aprimoramento nas técnicas de espectrometria de massa, foi possível analisar com mais precisão as ocorrências de 2H e ^{18}O . Com isso, Rozanski et al. (1993), nos laboratórios da IAEA, avaliaram globalmente amostras de escalas mensais de estações da GNIP (rede global de isótopos na precipitação, em inglês *Global Network of Isotopes in Precipitation*) e aprimoraram a equação da reta da GMWL, com substituição do SMOW por VSMOW (Equação 2.5).

$$\delta^2H = 8,20 (\pm 0,07) \cdot \delta^{18}O + 11,27 (\pm 0,65) \text{ [‰ VSMOW]} \quad (2.5)$$

Quanto as linhas meteóricas locais (LMWL), elas representam amostras de precipitação de apenas uma localidade, refletindo fatores geográficos e climáticos locais (MARCHINA et al., 2020; PUTMAN et al., 2019). A LMWL é usualmente avaliada no contexto de desvio da GMWL, que em condições de equilíbrio, possui inclinação igual a 8 (Figura 2.12). Tais variações podem indicar predominantemente, processos de equilíbrio em uma dada temperatura e/ou variação entre oxigênio e deutério. Alternativamente, essas variações podem indicar pelo menos uma estação em que as chuvas são marcadas por processos cinéticos (de não-equilíbrio) (PUTMAN et al., 2019).

Nesse caso, esses processos são identificados como excesso de deutério, ou *d-excess*. Definido por Dansgaard (1964), o *d-excess* representa as variações do fracionamento do 2H que podem exceder o de ^{18}O , definido pela Equação 2.6. Assim, valores que não coincidem com a GMWL, são resultantes de processos de evaporação e incorporação de massas de ar (CLARK; FRITZ, 1997; JASECHKO, 2019).

$$d\text{-excess} = \delta^2H - 8 \cdot \delta^{18}O \quad (2.6)$$

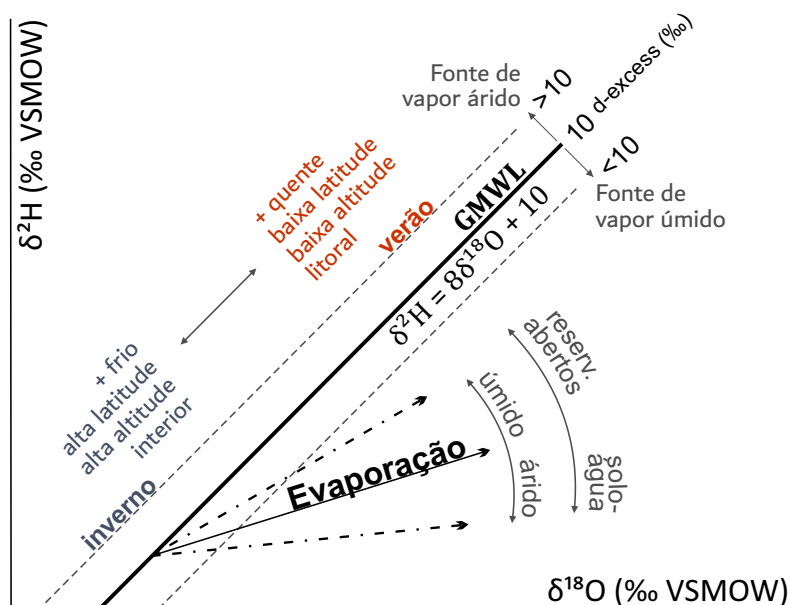
A evaporação é um importante fator na variabilidade da composição isotópica. Quando as condições do ambiente são de 100% de umidade, o vapor está em equilíbrio isotópico com a água do oceano, e a precipitação encontra-se sobre a GMWL, com *d-excess* igual a 10‰ (CLARK; FRITZ, 1997). Nas condições de não equilíbrio, a variação do *d-excess* está, normalmente, relacionada às variações de temperaturas nas regiões em que se encontra a origem do vapor e às trocas isotópicas durante o transporte de vapor sobre os continentes (>10‰), e ou a processos de evaporação local (<10‰) (DANSGAARD, 1964).

Para sua interpretação é necessário a correlação dos processos evaporativos com a umidade relativa do ar, velocidade dos ventos, temperatura do ar e a temperatura da superfície oceânica. Embora sua análise seja complexa, pela correlação de diversos processos, o *d-excess* caracteriza-se como a principal ferramenta interpretativa dos processos de evaporação da chuva e estudos de águas superficiais e subterrâneas (FROEHLICH et al., 2002; MARCHINA et al., 2020).

Dansgaard (1964) estabeleceu, além da correlação linear entre a temperatura e a média anual da composição isotópica da chuva, que as variações isotópicas das precipitações também estariam relacionadas à uma série de outros parâmetros ambientais e geográficos como: latitude, altitude, distância da costa em relação ao continente (continentalidade) e o volume da precipitação (quantidade). O autor complementa que a temperatura tem maior interferência na composição isotópica em regiões continentais próximas ao polo (maior latitude), ao passo que a quantidade de chuva nas regiões tropicais seria a responsável pela maior variação isotópica.

O *efeito de latitude e sazonal* estão intimamente relacionados com a temperatura. Em relação ao efeito latitude, como a principal fonte de vapor d'água provém do oceano

Figura 2.12 – Diagrama esquemático da composição isotópica e relação da GMWL, com evaporação e *d-excess*. Valores mais enriquecidos são geralmente relacionados à temperaturas mais quentes, baixa latitude e altitude e regiões litorâneas. O *d-excess* igual a 10 representa o intercepto na GMWL. Processos evaporativos geram retas de inclinação menor do que 8, e concentram-se abaixo da GMWL.



Fonte: adaptado de Coplen et al. (2000), Froehlich et al. (2002) e Jasechko (2019).

tropical, responsável por grande parte das chuvas do mundo, os valores isotópicos são mais enriquecidos na zona equatorial, e tornam-se mais empobrecidos em direção aos polos, devido à diminuição da temperatura em grandes latitudes (CLARK; FRITZ, 1997). A grande amplitude térmica marcada em algumas áreas continentais ao longo do ano, contribuem para o efeito sazonal, com enriquecimento de isótopos pesados em períodos mais quentes, e de modo oposto, com empobrecimento desses isótopos durante os períodos mais frios (CLARK; FRITZ, 1997).

Outro fator da sazonalidade, relacionada a intensidade de chuvas em diferentes estações é o *efeito quantidade*. Devido às diferenças na destilação das chuvas leves *versus* as pesadas, as de baixa intensidade são relativamente mais enriquecidas em isótopos pesados, enquanto que as chuvas de grande intensidade são comparativamente mais depletadas em isótopos pesados (JASECHKO; TAYLOR, 2015).

A sazonalidade no verão tropical é notado pela influência de Sistemas Monçônicos, com correlação negativa entre a quantidade de chuva e a composição isotópica (GASTMANS et al., 2017b; SANTOS et al., 2019; VUILLE; WERNER, 2005). Nesse sentido, a relação da dinâmica da formação de chuvas convectivas e estratiformes tem sido alvo de intensa discussão. Atualmente, estudos sugerem que em precipitações predominantemente estratiformes (de menor intensidade, mas de longa duração e distribuição) estão relacionados à isótopos ambientais mais depletados, enquanto que as chuvas convectivas (de

alta intensidade, localizadas e de curta duração), fornecem chuvas mais enriquecidas em isótopos pesados (AGGARWAL et al., 2016; SANTOS et al., 2019).

As barreiras orográficas também promovem o fracionamento isotópico. Comuns em diversas regiões do planeta, são responsáveis pela ocorrência de chuvas orográficas que se formam a medida que a massa de vapor ascende e se resfria adiabaticamente, ocorrendo a precipitação. O *efeito altitude* é então marcado em grandes elevações, onde as temperaturas são menores e geram chuvas mais empobrecidas em isótopos de O e H, com um gradiente observado entre de $-1,5$ a $-5,0\% \cdot km^{-1}$ (CLARK; FRITZ, 1997). A assimilação de outros processos pode acentuar o empobrecimento da precipitação, como a mistura de massas de ar e recirculação de vapor antes da formação da chuva orográfica (KONG; PANG, 2016).

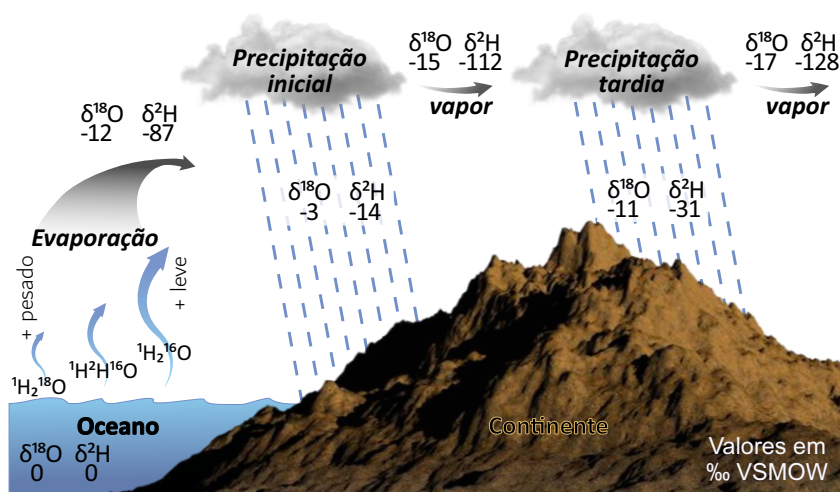
O efeito altitude pode ser observado mesmo em corpos d'água com contrastes baixos de altitude (CLARK; FRITZ, 1997). O estudo desse efeito pode ser útil para distinguir águas subterrâneas recarregadas em altas altitudes, daquelas recarregadas em baixa altitude. A composição isotópica das águas superficiais reflete a precipitação que ocorre nas áreas de recarga (bacias de captação). Se a bacia hidrográfica consiste em montanhas, as águas superficiais serão mais depletadas em isótopos pesados como consequência do efeito altitude, nesse sentido, as águas subterrâneas serão depletadas de acordo com a precipitação local (GONFIANTINI et al., 1998).

O empobrecimento progressivo em isótopos pesados é observado no transporte dos vapores d'água do oceano para interior do continente, com consequente precipitação. O *efeito continentalidade* apresenta assinaturas isotópicas mais enriquecidas nas áreas mais próximas do litoral, enquanto as regiões no interior do continente, devido aos processos de destilação *Rayleigh*, geram empobrecimento do vapor remanescente (Figura 2.13) (CLARK; FRITZ, 1997; ROZANSKI et al., 1993). Como exemplo da destilação *Rayleigh*, pode-se considerar um reservatório de água em contínua evaporação, onde todo o vapor formado é retirado da região acima da superfície da água, em temperatura constante e no vácuo (CRAIG et al., 1963).

2.3 Estudo da composição isotópica em aquíferos basálticos

Em aquíferos basálticos, as estruturas primárias são definidas pelas amígdalas, vesículas, e estruturas secundárias marcadas pelo resfriamento, intemperismo e por processos tectônicos. Essas descontinuidades são fundamentais para passagem da água e recarga do sistema, pois permitem a comunicação de diferentes águas no aquífero fraturado, com aporte de chuva e dos rios por movimento gravitacional, além de ascensão de águas em aquíferos sotopostos.

Figura 2.13 – Composição isotópica do Oxigênio e Hidrogênio do oceano e da precipitação da chuva. Os valores δ da precipitação se tornam mais negativos ao longo das tempestades e conforme a água é removida das massas de ar.



Fonte: adaptado de Coplen et al. (2000) e SAHRA (2005).

Conseqüentemente, devido às suas particularidades, há uma complexidade na definição dos seus fluxos pela hidrogeologia tradicional, devido a controles físicos complexos, como contrastes de permeabilidade entre fraturas e ao redor da matriz da rocha (TWEED et al., 2005). Para um melhor gerenciamento de tais ambientes, o uso de geoquímica e técnicas isotópicas apresentam-se como ferramentas adicionais úteis, que podem aprimorar amplamente o entendimento na área de estudo (DAFNY et al., 2006).

Nesse sentido, estudos hidrogeológicos, associados à interpretação estrutural das discontinuidades dos basaltos, proporcionam o entendimento do comportamento das águas subterrâneas (PORTELA FILHO et al., 2005; REGINATO et al., 2007). Enquanto que, estudos hidrogeoquímicos permitem reconhecer as diferentes tipologias dos aquíferos basálticos, e traçar a evolução geoquímica das águas, indicando as principais reações na interação rocha-água (EDMUNDS et al., 2002; QUAGGIO et al., 2018). Essas análises permitem gerar modelos conceituais dos aquíferos basálticos, seja por escoamento de base de águas superficiais (MELATI et al., 2017), seja por mapeamento geológico-geofísico (FERNANDES et al., 2006).

Embora tais técnicas sejam amplamente utilizadas, os isótopos ambientais permitem demarcar a origem e o fluxo da água subterrânea, pelo seu caráter de traçador natural. Utilizado com os demais parâmetros, como a hidrogeologia, hidroquímica, hidrodinâmica, análises estruturais entre outros, os isótopos de oxigênio e deutério podem por exemplo, diferenciar aquíferos rasos e profundos, como no estudo nas Colinas de Golã (DAFNY et al., 2006); definir os diferentes percursos e reconhecer a evolução geoquímica das águas subterrâneas, como no aquífero vulcânico na Bacia Argnat, na França (BERTRAND et al., 2010).

Inúmeros autores analisaram a composição isotópica das águas subterrâneas, concluindo que há uma predominância da recarga ocorrer pela precipitação (ABOUBAKER et al., 2013; BERTRAND et al., 2010; BORTOLIN, 2014; DAFNY et al., 2006; EDMUNDS et al., 2002; FREITAS, 2016; GASTMANS et al., 2016; TWEED et al., 2005). No que concerne ao fluxo ascendente de aquíferos sotopostos, os isótopos foram utilizados para entender a correlação entre o SASG e o SAG, por Gastmans et al. (2017a) e Nanni et al. (2013), e permitiram, também, a compreensão de sistemas multi-aquíferos no Vale do Jordão, em Israel, analisado por Siebert et al. (2012). Não obstante, foi demonstrado no trabalho de Larson et al. (2000) na Bacia Pullman-Moscow, EUA, que é possível a recarga do aquífero basáltico por infiltração dos rios.

2.3.1 A composição isotópica no Sistema Aquífero Serra Geral

Diversos estudos foram realizados no SASG, com uma abordagem generalizada das características hidrogeoquímicas de suas águas, como já citado no tópico 2.1.2. Em contrapartida, ao considerar a ampla distribuição do SASG pelos sete estados brasileiros (RS, SC, PR, SP, MG, MS e MT), nota-se que são escassas as informações relacionadas à composição isotópica das águas subterrâneas. Segundo recente levantamento realizado por Gastmans et al. (2021), os primeiros estudos de isótopos ambientais de oxigênio e deutério no SASG, tiveram como objetivo compreender a movimentação da água entre os aquíferos adjacentes do Sistema Aquífero Bauru (SAB) e Sistema Aquífero Guarani (SAG).

Foi na região do triângulo mineiro, em Araguari, MG, que o primeiro trabalho foi realizado para distinção entre o SASG e SAB, com a definição da origem e dos processos de recarga (MINARDI et al., 2008). Os autores demonstraram que as variações na assinatura isotópica eram relacionadas com o efeito altitude na região, capaz de produzir diferenças na composição isotópica entre os aquíferos, com um empobrecimento médio de $-0,43\%$ de $\delta^{18}O$ a cada 100 m de altitude.

Uma maior quantidade de trabalhos analisaram a interação entre os aquíferos SASG e SAG. Um estudo mais local, realizado em Bonfim Paulista, na região de Ribeirão Preto (SP), avaliou a diferenciação das águas rasas do SASG e profundas do SAG, que através da composição isotópica e definição dos parâmetros hidráulicos, geraram um modelo conceitual (WAHNFRIED, 2010). O autor identificou uma depleção de ^{18}O e 2H com o aumento da profundidade. Também constatou que o rebaixamento do aquífero é anisotrópico, relacionado possivelmente aos planos de sedimentação das dunas eólicas da Fm Botucatu. O modelo permitiu diferenciar águas rasas, intermediárias e profundas, com 16, 25 e 55 m respectivamente, e pouca a nenhuma conectividade entre os aquíferos até 60 m de profundidade.

A interação entre os aquíferos SASG/SAG também foi utilizada para compreender o controle geológico nas ocorrências anômalas de flúor no SASG, no estado do Rio Grande do Sul (NANNI et al., 2013). O trabalho realizado nas unidades basálticas e riolíticas da Fm Serra Geral destacou seis grupos hidroquímicos, e os resultados isotópicos demonstraram recarga meteórica. As semelhanças nas médias do $\delta^{18}O$ e δ^2H entre o SASG e SAG, reforçaram a hipótese de maior circulação de águas entre os aquíferos. Composições isotópicas mais empobrecidas do SASG que o SAG, nas porções norte, leste e oeste, foram associadas à diferentes influências de fraturas tectônicas que conduziriam águas provenientes do SAG até o SASG.

Em trabalho pioneiro, Paiva (2014) avaliou os processos de mistura do SASG e SAG com estuário marinho, na costa sul do país (do sul do Paraná até nordeste do Rio Grande do Sul). Para isso, a autora utilizou isótopos de O e H , associados a características hidroquímicas e cálculo de diluição isotópica para geração de um modelo conceitual da interação dessas águas. A autora atestou que, as características hidroquímicas distintas e assinaturas isotópicas semelhantes entre os aquíferos e o estuário marinho subterrâneo, comprovam o processo de mistura das águas, que indicam o SASG/SAG as fontes majoritárias de água doce no oceano, para extensão considerada no estudo. Apesar do trabalho inédito, não houve uma distinção dos valores da composição isotópica para SAG e SASG.

Além desse estudo, outros trabalhos avaliaram, em conjunto com características hidrogeoquímicas, o comportamento isotópico do SASG na região sul do país, por Bortolin (2014) e Bortolin et al. (2020) em Carlos Barbosa (nordeste do RS), e Freitas (2016) na divisa de RS e SC, na região do Alto do Rio Uruguai.

Bortolin (2014) avaliou o padrão hidroquímico e isotópico, e a correlação com a profundidade do aquífero. Uma análise tectônica, indicou que a maioria dos poços com profundidade até 150 m e vazões entre 5 a 20 m^3/h , estavam localizados em região de alta densidade de fraturas de direção NW. O autor conclui que os valores mais depletados de chuva na LMWL da área eram influenciados pelo efeito altitude e continentalidade. Além disso, a recarga em poços rasos e fontes eram originadas pela precipitação pluviométrica, e com recarga até 30 m , que indicariam o predomínio de circulação rasa, e com grande influência de recarga recente até 100 m de profundidade. Para os poços com profundidades maiores que 70 m , as assinaturas isotópicas seriam mais enriquecidas e com maior tempo de residência.

Em estudo posterior, Bortolin et al. (2020) utilizaram os mesmos dados isotópicos e realizaram uma simulação das massas de ar pelo modelo *HYSPLIT*, para indicar as retrojetórias da precipitação da chuva. As precipitações mais empobrecidas ($\delta^{18}O < -7,5\text{‰}$), indicaram influência causada principalmente pelo transporte de umidade da Antártica através da massa Polar Atlântica, nos meses de abril, outubro e novembro.

Enquanto as chuvas mais enriquecidas, apresentam ser provenientes, em grande parte, do Oceano Atlântico.

No Alto do Rio Uruguai (NE do RS), foram avaliadas as águas subterrâneas com alta salinidade, para compreender os fenômenos que regem a interação entre o SASG e os aquíferos adjacentes (SAG e pré-SAG) (FREITAS, 2016). Os poços com águas mais salinas eram influenciados por lineamentos morfoestruturais de direção preferencial NW e NE. Os isótopos estáveis apresentaram alinhamento próximo a LMWL de Porto Alegre, confirmando o processo de recarga por águas meteóricas recentes. Ademais, foi constatado que as fraturas tectônicas existentes no SASG, promovem uma mistura com as águas do SAG. Assim, águas mais depletadas e também mais antigas, são resultantes de captação no SAG em alto confinamento e águas termais do SASG.

O estudo da composição isotópica do SASG também foi relacionado a estudos envolvendo a evolução hidrogeoquímica e os processos de recarga, com as variações climáticas no estado de São Paulo (GASTMANS et al., 2016; GASTMANS et al., 2017a). Gastmans et al. (2016) analisaram diferentes condições climáticas de recarga, associadas a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), enquanto Gastmans et al. (2017a) estudaram as variações isotópicas com a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS).

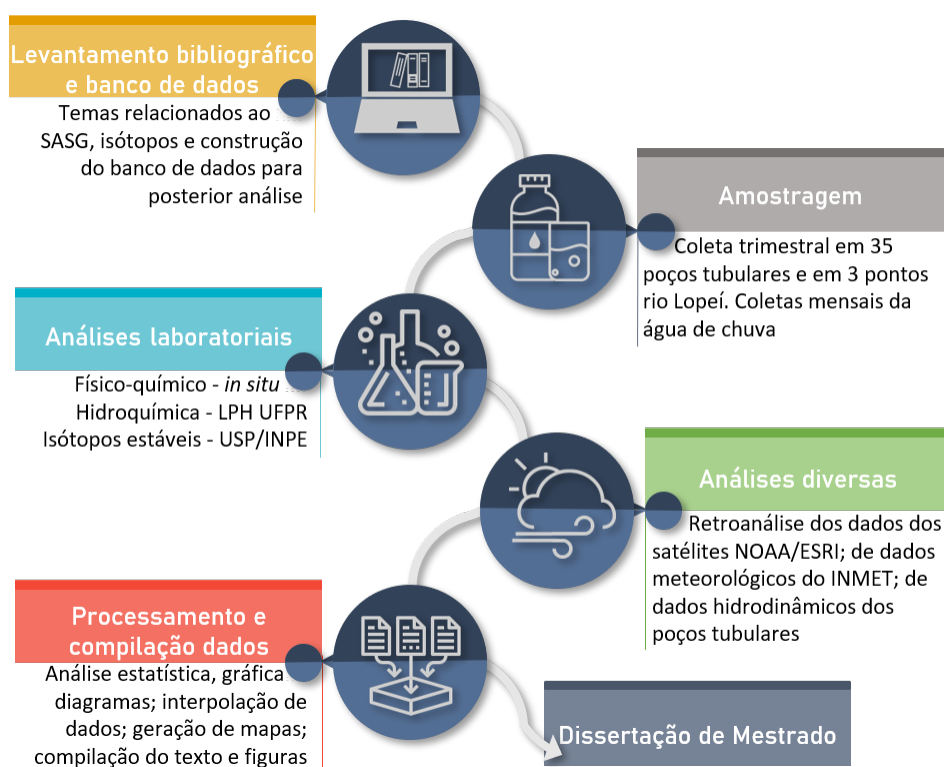
A evolução hidrogeoquímica das águas tipo $Ca-Mg-HCO_3$ e $Na-HCO_3$ no SASG, são ora reflexos da interação rocha-água, ora da interação do SAG (para as bicarbonatadas sódicas). A influência das águas do SAG resultou em águas isotopicamente mais empobrecidas. As razões de $\delta^{18}O$ e δ^2H das águas subterrâneas apresentaram assinatura isotópicas similares à da chuva, indicando origem meteórica na recarga subterrânea. Quanto aos padrões climáticos, os valores mais depletados foram associados ao controle climático na região tropical, pela migração da ZCIT, dominada pelo Sistema Monçônico Sul-Americana (GASTMANS et al., 2016).

Regionalmente, Gastmans et al. (2017a) avaliaram a evolução geoquímica do aquífero no estado de São Paulo. Novamente foram identificadas duas tipologias predominantes $Ca-Mg-HCO_3$ e $Na-HCO_3$, esta última, associada à um fluxo ascendente das águas do SAG, evidenciada pelo $\delta^{13}C$ e pelo tempo de residência com ^{14}C . A recarga no sistema aquífero e as variações espaço-temporais da composição isotópica são consequência das chuvas provenientes da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), responsável por cerca de 75% das precipitações na região.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia aplicada seguiu etapas clássicas em estudos de hidrologia isotópica, sintetizadas no fluxograma da Figura 3.1. Foram divididas em etapas de campo, laboratorial e gabinete, embora não necessariamente elas tenham ocorrido nessa ordem. Inicialmente, foi realizado o levantamento bibliográfico, seguido da etapa de coleta de amostras e dados em campo, as análises isotópicas em laboratório e finalmente a compilação de dados e sua interpretação.

Figura 3.1 – Síntese das etapas realizadas no presente trabalho.



Fonte: Elaborado pela autora.

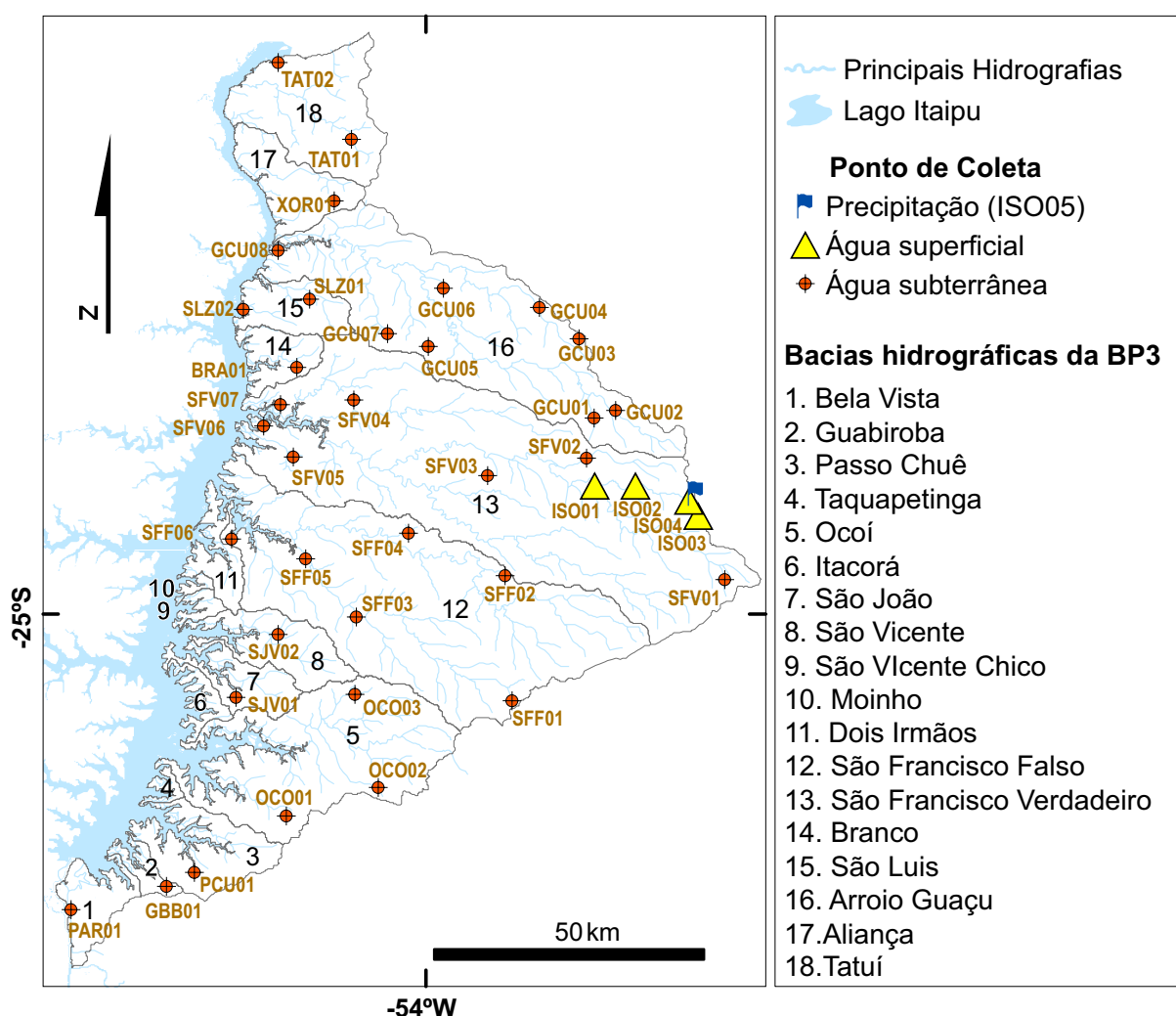
3.1 Levantamento bibliográfico e composição do banco de dados

Foram levantados trabalhos científicos relacionados ao tema de estudo, tais como: processo de recarga de aquíferos fraturados; aspectos relacionados a hidrogeologia e hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Serra Geral; aplicação de isótopos ambientais no ciclo hidrológico; seu uso em aquíferos fraturados; e revisão dos trabalhos relacionados à composição isotópica no aquífero. Em sequência, para construção do banco de dados, foi acrescentado informações acerca dos dados construtivos dos poços tubulares, e alimentado com os resultados analíticos da hidroquímica e da composição isotópica das águas.

3.2 Amostragem e análise laboratorial

Previamente ao início do projeto de mestrado, foram definidos pela equipe técnica do Projeto Hidrosfera, a localidade dos poços tubulares perfurados na Bacia do Paraná 3, também das águas superficiais e da chuva que seriam amostrados. Foram selecionados poços tubulares de propriedade da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) e dos sistemas autônomos municipais de saneamento. A distribuição dos pontos amostrais foi programada para se obter a melhor representatividade espacial, em uma tentativa de abranger toda a área de estudo, assim seria possível definir as zonas com características homogêneas. Foram selecionados 40 pontos de amostragem, divididos entre águas subterrâneas (35 poços tubulares e uma cacimba), água superficial (3 pontos na sub-bacia hidrográfica do rio Lopeí, afluente do rio São Francisco Verdadeiro) e água da chuva em um único ponto (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Pontos amostrados e bacias hidrográficas da área.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.1 Procedimentos de coleta e determinação da composição isotópica

Para caracterização da composição isotópica, a definição do período de amostragem das águas superficiais e subterrâneas da BP3, seguiu como critério, coletas que abrangessem todas as estações do ano. Assim, foram definidos quatro períodos amostrais, em campanhas de coletas trimestrais em ambos tipos de água, realizadas em abril, julho e outubro de 2019 e janeiro de 2020.

As amostras de água subterrânea e do poço cacimba foram coletadas diretamente em torneiras instaladas nos cavaletes dos poços, e procedimentos de purga foram adotados caso o poço não estivesse em funcionamento. Para os poços de abastecimento público, como estavam geralmente ativos, antes da coleta os responsáveis técnicos da empresa de saneamento eram notificados para o desligamento das bombas de injeção de cloro na água. Quanto as amostras de água superficial, a amostragem era realizada diretamente na região superficial do curso d'água (Figura 3.3A e B).

As amostras das chuvas foram coletadas mensalmente, nos períodos de ocorrência de precipitação, iniciado em maio de 2019 até dezembro de 2020, com um total de 14 amostragens. Embora todos os meses tenham ocorrido chuva, devido a baixa pluviosidade nos meses de agosto e setembro (2019) e entre setembro e outubro (2020), a amostragem desses meses foram combinadas em amostras únicas. Ressalta-se que devido a pandemia do Covid-19, as amostras não foram coletadas de janeiro a abril de 2020, representando um período de 4 meses sem análise.

Os procedimentos de coleta das amostras de chuva, obedeceram as recomendações feitas pela IAEA, de maneira a garantir a obtenção de amostras confiáveis. Desse modo elas foram armazenadas em um coletor passivo, da marca PALMEX (Figura 3.3C e F), cujo desenho previne a evaporação e, conseqüentemente, o fracionamento isotópico (GRÖNING et al., 2012).

Para preservação das características isotópicas das águas e para não ocorrer contaminações, o recipiente, composto de polietileno tereftalato (PET) de 250 ml (Figura 3.3E), era lavado com água de amostragem, com repetição de pelo menos três vezes do processo. Posteriormente, todas as amostras eram filtradas à vácuo, em membranas de acetato de celulose de 0,45 μm . A principal atenção, durante o armazenamento das amostras de água para determinação da razão isotópica de $\delta^{18}O$ e δ^2H , era evitar que ocorresse fracionamento após a coleta. Para minimizar os efeitos de evaporação, os frascos PETs eram preenchidos completamente, e tampados com cuidado de não deixar bolhas de ar no interior dos frascos e, então, refrigerados até o envio para laboratório.

A determinação do conteúdo isotópico ($\delta^{18}O$ e δ^2H) foi realizado no Laboratório de Isótopos Estáveis, no Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (LIA/CEPAS, IGc-USP).

As análises foram realizadas em espectrômetro de absorção a laser da marca Picarro (*Cavity Ringdown Spectrometer L2130i Isotopic H₂O*). Os resultados foram expressos em delta permil ($\delta\text{‰}$) de acordo com os padrões internacionais, o *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW), com utilização de padrões de referências internos do laboratório, para calibração dos ensaios, definidos na Tabela 3.1, e normalizados segundo o VSMOW-SLAP (*Vienna Standard Mean Ocean Water - Standard Light Antarctic Precipitation*).

Figura 3.3 – Procedimento de amostragem. A) Amostragem de água subterrânea em poços tubulares; B) Coleta na parte superficial do rio Lopei; C) Coletor de chuva sendo amostrado; D) Modelo de sonda multi-parâmetros utilizada para análises *in situ*; E) Detalhe dos vasilhames utilizados para determinação da composição isotópica; F) Modelo do coletor de chuva, Palmex (2019).



Fotos: Lia Garpelli e Lucas Garcia.

O tratamento dos resultados foi realizado pelo *software LIMS for Laser*, de acordo com o manual "*LIMS for Lasers 2015*", desenvolvido pelo Laboratório de Hidrologia Isotópica (IHL, *Isotope Hydrology Laboratory*) da IAEA e pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, *United States Geological Survey*) com o desvio padrão de $\pm 0,09$ para $\delta^{18}\text{O}$ e $\pm 0,9$ para $\delta^2\text{H}$ (IAEA; USGS, 2016). Como controle de qualidade dos resultados, foram refeitas análises nas amostras que apresentassem discrepâncias significativas entre as diferentes campanhas.

Para determinação da reta meteórica local, definiu-se o método de regressão OLS (*Ordinary Least Squares Regression*). Na regressão OLS, soma dos quadrados das distâncias verticais da linha melhor ajustada aos pontos de amostragem é minimizada. O método produz inclinações com os menores erros, sendo a mais indicada para computar a LMWL (MARCHINA et al., 2020). Para tanto, utilizou-se o RStudio, um programa de linguagem estatística para determinação dos coeficientes.

Tabela 3.1 – Padrões de referência do laboratório LIA/CEPAS.

Padrão	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
SP_1	$-1,43\text{‰}$	$-2,20\text{‰}$
SP_2	$-4,39\text{‰}$	$-26,70\text{‰}$
SP_3	$-9,88\text{‰}$	$-70,40\text{‰}$

3.2.2 Procedimentos de coleta das amostras para análise hidroquímica

Foi realizada uma única campanha de amostragem (com exceção das águas de chuva), efetuada na primeira quinzena de abril de 2019, coincidente com a primeira campanha de amostragem isotópica. O procedimento de coleta de água, seguiu o padrão apresentado para composição isotópica, com amostragem realizada diretamente nas torneiras instaladas no cavalete dos poços, com desligamento prévio das bombas de injeção de cloro nos poços ativos, e procedimento de purga nos poços inativos.

Assim, as análises foram efetuadas em duas etapas. Uma primeira que consistiu em análises físico-químicas realizadas *in situ*, como temperatura, pH, condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos (STD), com sonda multi-parâmetro Horiba U-50 (Figura 3.3D). Na segunda etapa, as amostras de águas coletadas em duplicata foram filtradas, envasadas em garrafas de vidro âmbar de 1 l e refrigeradas abaixo de 5 °C.

Posteriormente, as amostras foram enviadas para o Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da Universidade Federal do Paraná (LPH/UFPR), onde foram preparadas para uma série de análises químicas. A determinação dos principais cátions (Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Na^+), ânions (F^- , Cl^- , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , HCO_3^- , NO_3^-), óxido (SiO_2), bem

como alcalinidade total e dureza, foram verificadas em diferentes técnicas analíticas, com os equipamentos e seus limites de quantificação, detalhados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Testes analíticos e limite de quantificação dos equipamentos utilizados nas análises.

Parâmetro	Equipamento	Limite de Quantificação
Temperatura	Sonda Multiparâmetros ^[1]	0,01 °C
pH	Sonda Multiparâmetros ^[1]	0,01
Condutividade elétrica	Sonda Multiparâmetros ^[1]	0,1 $miS\ cm^{-1}$
Sólidos Dissolvidos Totais	Sonda Multiparâmetros ^[1]	0,1% F.S.
Alcalinidade Total	Bureta automática ^[2]	0,10 $mg\ L^{-1}$ de $CaCO_3$
Dureza	Bureta automática ^[2]	0,10 $mg\ L^{-1}$ de $CaCO_3$
Bicarbonato	Espectrofotômetro ^[3]	0,10 $mg\ L^{-1}$ de HCO_3^-
Carbonato	Espectrofotômetro ^[3]	0,10 $mg\ L^{-1}$ de $CaCO_3$
Cálcio	Bureta automática ^[2]	0,10 $mg\ L^{-1}$ de Ca^{2+}
Magnésio	Espectrômetro AAS ^[3]	0,10 $mg\ L^{-1}$ de Mg^{2+}
Sódio	Fotômetro de Chama ^[4]	0,10 $mg\ L^{-1}$ de Na^+
Potássio	Fotômetro de Chama ^[4]	0,10 $mg\ L^{-1}$ de K^+
Sílica	Espectrofotômetro ^[5]	1,00 $mg\ L^{-1}$ de SiO_2
Cloreto	Espectrofotômetro ^[5]	0,03 $mg\ L^{-1}$ de Cl^-
Fluoreto	Cromatógrafo	0,01 $mg\ L^{-1}$ de F^-
Sulfato	Espectrofotômetro ^[5]	0,05 $mg\ L^{-1}$ de SO_4^{2-}
Nitrato	Espectrofotômetro ^[5]	0,05 $mg\ L^{-1}$ de $NO_3 - N^-$

Modelos dos equipamentos: ^[1]Horiba U-50; ^[2]Buretas Automáticas Titrette; ^[3]Espectrômetro de Absorção Atômica (modelo não informado); ^[4]Celm-FC 280; ^[5]MN 500D.

3.3 Análise climática e isotópica

A compreensão climática de uma área, pode ser adquirida por satélites meteorológicos. Em outras palavras, toda a superfície terrestre (como por exemplo oceanos, atmosfera, continentes e vapor d'água) emite radiação, que é capaz de ser medida pelos sensores dos satélites, seja por radiação de micro-ondas ou ondas longas. Consequentemente, essas informações permitem um registro abrangente do tempo e clima, com simulação de um ou mais aspectos dos sistema terrestre.

Para compreensão dos processos que regem a precipitação da chuva na região da BP3, foram analisados dados dos satélites do NOAA/ESRL (*National Oceanic and Atmospheric Administration/Earth System Research Laboratories*), do projeto NCEP/NCAR *Reanalysis* (KALNAY et al., 1996). As informações obtidas representaram uma série de dados com extensão de 5 anos (2015-2020), de água precipitável e radiação de onda longa, ambos em pressão atmosférica de 850 *hPa*.

A água precipitável (expresso em $kg\ m^{-2}$), é o conteúdo de vapor d'água existente na atmosfera, em uma coluna de seção horizontal unitária e na vertical da superfície até o topo, e permite estimar a taxa de precipitação de uma região em um determinado período. A radiação de onda longa emergente, ou OLR (sigla do termo em inglês *Outgoing Longwave Radiation*), é um fluxo radioativo térmico emitido pela superfície terrestre, e tem sido utilizado na análise da dinâmica de regiões com convecção intensa, como a região tropical, e expresso em $W\ m^{-2}$ (HEDDINGHAUS; KRUEGER, 1981).

Para compreender a influência da quantidade de chuva em escala local, utilizou-se dados da estação automática meteorológica de Marechal Cândido Rondon. Distante cerca de 50 km da ISO05 (local do amostrador da chuva) (dados obtidos no Instituto Nacional de Meteorologia), foi possível fazer uma correlação com a composição isotópica da precipitação pluviométrica para o período de maio de 2019 a dezembro de 2020.

Quanto as estações GNIP, outras duas análises comparativas foram realizadas. A primeira é relacionada aos dados da calculadora online de isótopos de precipitação (OIPC, *Online Isotopes Precipitation Calculator*), da Universidade de Utah (BOWEN, 2017). A Calculadora online, OIPC, representa uma interpolação de um conjunto de dados globais da GNIP, com estimativa moderna da média anual e mensal de isótopos de oxigênio e deutério da precipitação de qualquer localidade, com intervalo de confiança acima de 95% (BOWEN; REVENAUGH, 2003; BOWEN et al., 2005). A segunda analisou a influência dos padrões climáticos em estações GNIP² situadas próximo à área. Para isso, foram escolhidas as estações da GNIP mais próximas da área de estudo (Tabela 4.2) que foram: estação de Rio Claro, SP (a 660 km da BP3); Campo Grande, MT (a 500 km); Porto Alegre, RS (a 625 km); e a estação de Assunção, no Paraguai (a 420 km).

3.4 Definição do fluxo subterrâneo

Como a proposta do trabalho era gerar um modelo conceitual do fluxo subterrâneo, foi necessário a compreensão das principais direções de fluxo da bacia através de um mapa potenciométrico. O método consistiu na interpolação de dados hidrodinâmicos dos poços, através da ferramenta IDW (*Inverse Distance Weighted*), do *software* ArcGIS. O IDW estima os valores das células pela média dos pontos da vizinhança: quanto mais próximo o ponto da célula a ser estimada, maior a influência (ou peso) no cálculo da média. Em sequência, utilizou-se a ferramenta *Flow Direction* para determinação das direções de fluxo.

Para tanto, foram utilizadas informações de 71 poços tubulares. Desses, 36 poços inativos foram monitorados através da instalação de piezômetros (Anexo A). Enquanto

²<<https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx>>

os demais poços ainda em atividade, foram utilizados dados do níveis estáticos, aferidos em diferentes períodos, conforme ocorriam suas instalações (Anexo B). Assim, sob tais condições e ao considerar características anisotrópicas do aquífero, o mapa potenciométrico gerado, representa uma aproximação virtual da superfície equipotencial do SASG na BP3.

Ademais, para compreensão do confinamento das águas subterrâneas, um dos métodos de análise consistiu no cálculo da pressão parcial de CO_2 ($\log CO_2$). A operação é feita com a inserção dos dados de alcalinidade, pH e temperatura no programa Phreeqc [V. 3.3, Parkhurst e Appelo (1999)]. A partir dos valores obtidos fez-se a relação entre os demais parâmetros através de métodos gráficos e da distribuição espacial.

3.5 Processamento e compilação dos dados

A integração das informações levantadas nas etapas anteriores e a geração de textos e gráficos foram processadas em diversos programas: análise estatística, gráficos e diagramas no Excel, RStudio© [V. 1.2.5033, RStudio Team (2019)], Diagrammes [V.6.7, Simler (2020)], Phreeqc [V. 3.3, Parkhurst e Appelo (1999)]; e a compilação do texto e figuras no TeXstudio© (V. 2.12.16). Para validação dos processos de mistura da água, utilizou-se uma análise comparativa através do teste de variância de Kruskal-Wallis e teste *post-hoc* de Dunn no *software* RStudio.

O teste de Kruskal-Wallis é um teste não paramétrico que consiste em comparar a distribuição de três ou mais grupos em amostras independentes (KRUSKAL; WALLIS, 1952). O teste *post-hoc* de Dunn, é um teste de comparação múltipla que é usado após aplicação do teste de Kruskal-Wallis e consiste em analisar as diferenças entre os grupos (DUNN, 1964). Nessa análise *post-hoc*, foi utilizado a correção de Bonferroni, em que o *valor-p* é ajustado para múltiplas comparações. O teste de Dunn emprega apropriadamente as mesmas classificações de Kruskal-Wallis, ou seja, para o *valor-p* $>0,05$ admite-se que a não há diferença entre grupos, enquanto $<0,05$ os grupos são estatisticamente distintos.

Os mapas de distribuição isotópica, mapa potenciométrico e demais mapas apresentados no trabalho foram gerados no ArcGIS Desktop©, V. 10.5, no sistema de coordenadas geográficas GCS SIRGAS 2000 (com exceção do mapa de análise climática). Por fim, os mapas da análise climática foram gerados no *Panoply Plots*¹, com representação em escala trimestral, correspondente ao período das campanhas: janeiro a março (JFM), abril a junho (AMJ), julho a setembro (JAS), e outubro a dezembro (OND.)

¹<https://www.giss.nasa.gov/tools/panoply/>

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para responder as questões geradas no início desse trabalho, os resultados e discussões foram segmentados em quatro tópicos: I) Precipitação da chuva; II) Águas superficiais; III) Águas subterrâneas; e IV) Modelo conceitual de fluxo de água subterrânea. No tópico da precipitação pluviométrica, serão abordadas a caracterização climática da área, com a descrição das principais figuras climáticas que atuam sobre a região e a variabilidade da composição isotópica da chuva. Nas águas superficiais serão demonstradas as variações da composição isotópica e a influência da altitude. Quanto às águas subterrâneas, serão apresentadas as principais fácies hidroquímicas e as assinaturas isotópicas e análises espaço-temporais. Por fim, o modelo conceitual do fluxo de água subterrânea, baseado na interpretação dos resultados desse trabalho.

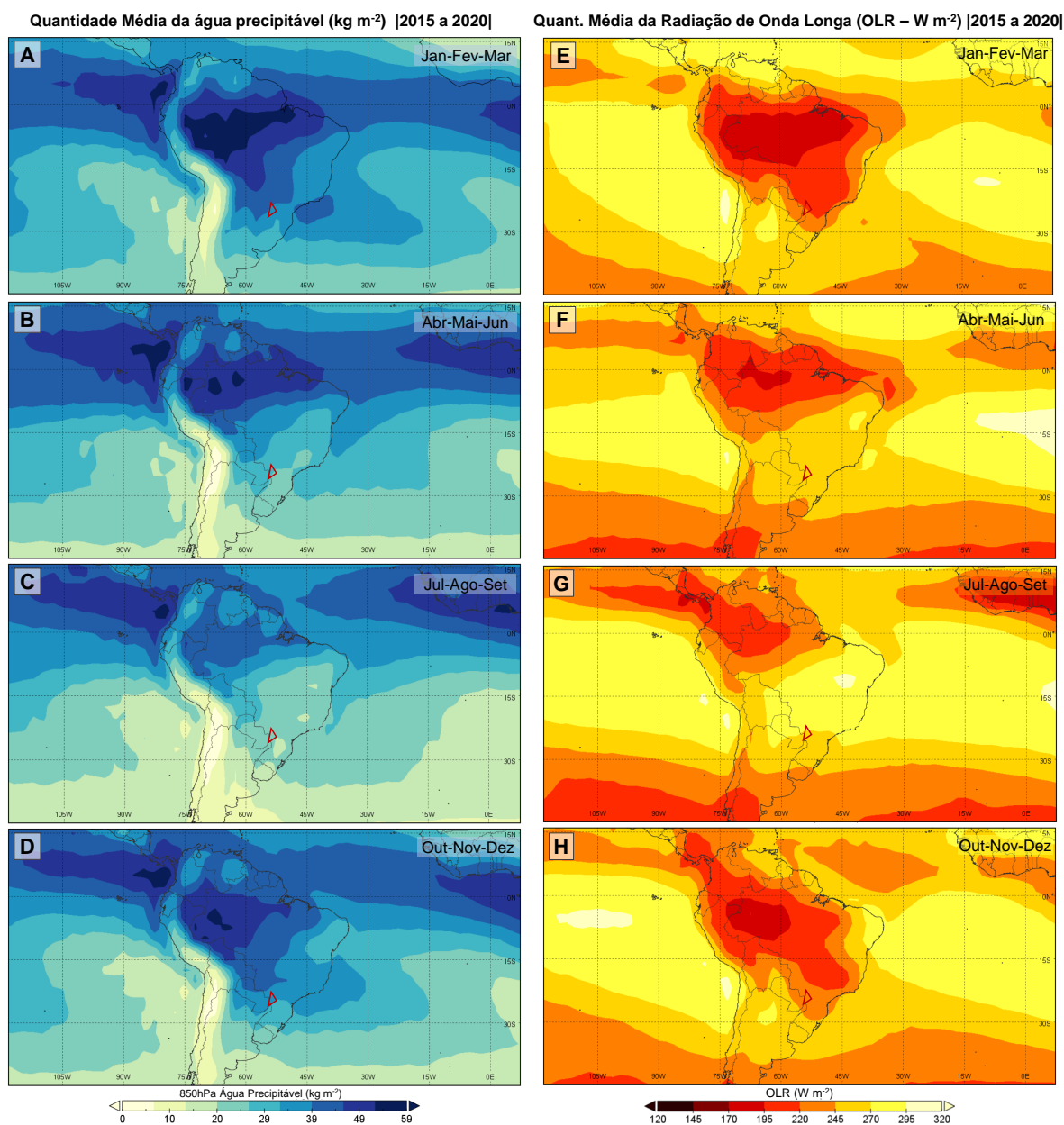
4.1 Precipitação Pluviométrica

4.1.1 Caracterização do regime de chuva

Uma análise regional das condições climáticas da chuva foi baseada na taxa média de água precipitável e da OLR, em dados de 5 anos (2015-2020), obtidos no NCEP/NCAR. Para ilustrar as variações sazonais, nos mapas da Figura 4.1 foram apresentadas as médias climatológicas para os 4 trimestres das campanhas de campo: janeiro, fevereiro e março (JFM); abril, maio e junho (AMJ); julho, agosto e setembro (JAS); e outubro, novembro e dezembro (OND).

Para o primeiro trimestre do ano, JFM, uma grande quantidade de água precipitável e baixos valores de OLR se concentram na região Amazônica, que se estende até o Sul (próximo a BP3). Esse trimestre apresentou uma taxa de água precipitável de 29 a 39 $kg\ m^{-2}$ (pela conversão com densidade de água, pode-se admitir que $kg\ m^{-2}$ é igual a mm), e OLR entre 195 a 220 $W\ m^{-2}$ (Figura 4.1 A e E). Subsequentemente, em AMJ houve uma diminuição da quantidade de água precipitável na área da BP3 e um aumento de OLR (Figura 4.1 B e F), que se acentuaram no trimestre de JAS, com um valor de até 20 mm e de 245 a 295 $W\ m^{-2}$, respectivamente (Figura 4.1 C e G). O último trimestre, OND representa um aumento dos valores de água precipitável (até 39 mm) e redução da OLR abaixo de 245 $W\ m^{-2}$ (Figura 4.1 D e H), se mantendo constante até o próximo trimestre.

Figura 4.1 – NCEP Reanalysis: Dados trimestrais (JFM-AMJ-JAS-OND) da quantidade de água precipitável (A a D) e da quantidade de Radiação de Onda Longa (E a H), com destaque da BP3, com triângulo vermelho nos mapas.



Fonte: imagem disponibilizada por NOAA: NOAA/ESRL Physical Sciences Laboratory, Boulder Colorado <<http://psl.noaa.gov/>>, e gerada no Panoply Plots <<https://www.giss.nasa.gov/tools/panoply/>>.

4.1.2 Composição Isotópica da Precipitação

Um dos parâmetros de avaliação dos padrões do ciclo hidrológico, é a caracterização das composições isotópicas da precipitação de um determinado local. Através dessa análise, é possível definir uma reta de regressão linear local (LMWL) e compará-la com o padrão global (GMWL). Para a região da BP3, o período de análise e coleta das amostras de precipitação da chuva, ocorreu nos meses de maio de 2019 a dezembro de 2020, que totalizaram 14 amostragens (Tabela 4.1). Como resultado, o $\delta^{18}O$ variou de -9,02 a 0,24‰ (média ponderada, $\overline{X}p = -5,58 \pm 2,72$), e o δ^2H de -57,92 a 16,56‰ ($\overline{X}p = -32,11 \pm 21,58$ ‰). O *d-excess* teve uma oscilação entre 8,20 e 15,29‰ ($\overline{X}p = 12,54 \pm 1,82$) e média aritmética (\overline{X}) de $13,13 \pm 1,5$ ‰.

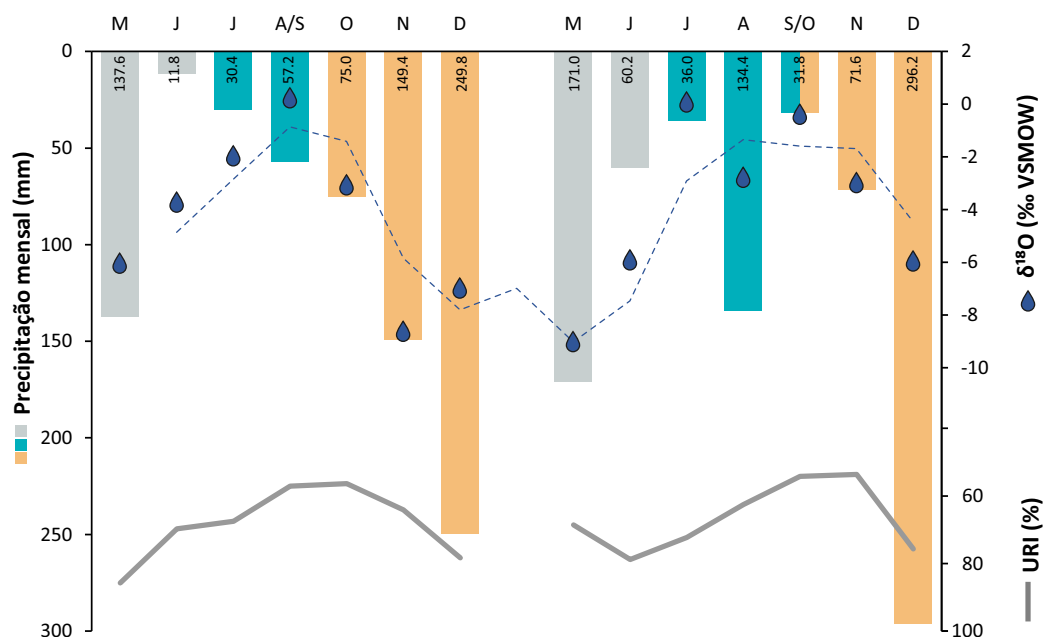
A análise da quantidade de chuva da estação automática meteorológica de Marechal Cândido Rondon, com a composição isotópica da precipitação pluviométrica para o período de maio de 2019 a dezembro de 2020, possibilitou posicionar graficamente os resultados quanto as precipitações mensais de chuva (Figura 4.2). Os valores mais empobrecidos ($\delta^{18}O < -5$ ‰), correspondem aos meses de maiores pluviosidade, acima de 100 mm. Em contraponto, os valores mais enriquecidos, em geral, são referentes aos meses com menores chuvas e menores taxas de umidade relativa do ar (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Composição isotópica das amostras da chuva e dados da estação meteorológica de Marechal Cândido Rondon.

Período da precipitação	Precipitação ^[1] (mm)	URI ^[1] (%)	$\delta^{18}O$	δ^2H (‰ VSMOW)	<i>d-excess</i>
mai/2019	137.60	85.73	-5.99	-35	12.92
jun/2019	11.80	69.71	-3.73	-14.55	15.29
jul/2019	30.40	67.51	-1.97	-0.79	14.97
ago-set/19	57.20 ^[2]	57.13 ^[3]	0.24	16.56	14.64
out/2019	75.00	56.38	-3.07	-11.75	12.81
nov/2019	149.40	64.09	-8.63	-57.9	11.14
dez/2019	249.80	78.34	-6.99	-41.45	14.47
mai/2020	171.00	68.56	-9.02	-57.9	14.27
jun/2020	60.20	78.80	-5.92	-35.4	11.98
jul/2020	36.00	72.26	0.08	12.1	11.45
ago/2020	134.40	62.54	-2.78	-9.2	13.04
set-out/20	31.80 ^[2]	54.25 ^[3]	-0.39	7.6	10.78
nov/2020	71.60	53.63	-2.98	-15.6	8.20
dez/2020	296.20	75.68	-5.96	-36.8	10.88
$\overline{X}p$	-	-	-5.58 \pm 2.72	-32.11 \pm 21.56	12.54 \pm 1.82

Abreviação: $\overline{X}p$: Média ponderada. ^[1] Dados de precipitação pluviométrica e Umidade Relativa Instantânea (URI) obtidos no INMET (<<https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A820>>, da Estação automática de Marechal Cândido Rondon (A820) de maio de 2019 a dezembro de 2020); ^[2] Soma dos meses; ^[3] Média da URI dos meses correspondentes.

Figura 4.2 – Dados de pluviosidade, umidade relativa de Marechal Cândido Rondon e composição isotópica do ISO05 (Dados de maio de 2019 a dezembro de 2020).



Fonte: Elaborado a partir de dados da estação automática meteorológica de Marechal Cândido Rondon (A820), disponível em: <<https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A820>>.

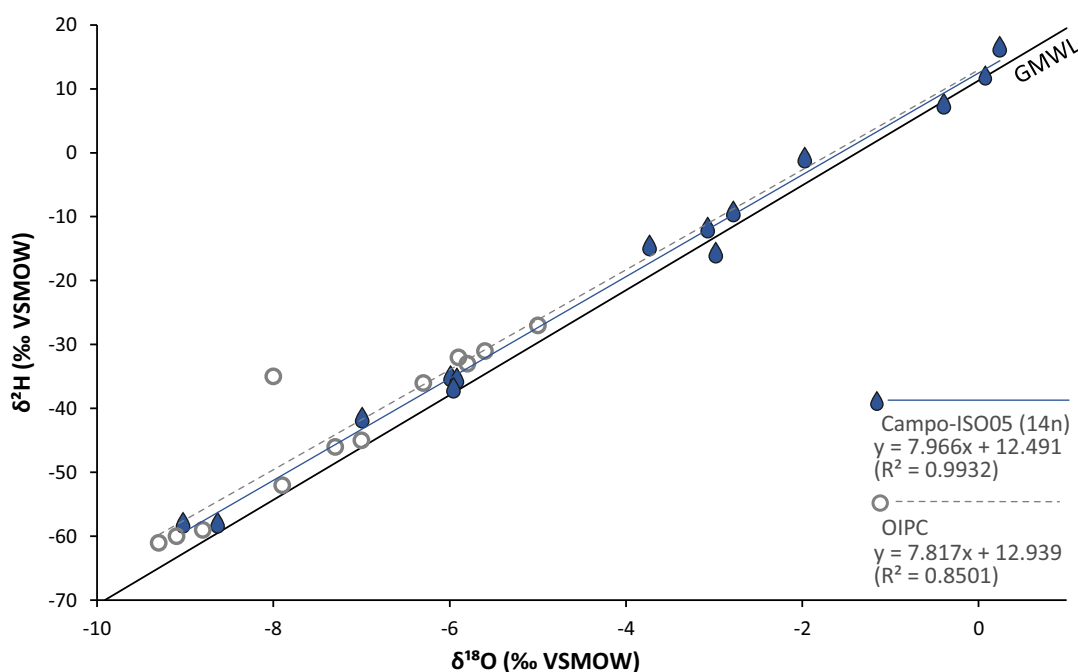
Análises comparativas da distribuição da LMWL com a GMWL e dados GNIP foram realizadas. Inicialmente, foi determinada a equação da reta meteórica local das 14 amostras, baseado na regressão OLS (*Ordinary Least Squares Regression*) (MARCHINA et al., 2020). A LMWL da ISO05 foi definida em: $\delta^2H = 7,9661 \cdot \delta^{18}O + 12,491\text{‰}$, com um bom coeficiente de determinação ($r^2 = 0,9932$) (Figura 4.3). Quando analisado com a GMWL, apresentou cerca de 0,2 de diferença abaixo do coeficiente angular da reta, e próximo de 1,2‰ acima do intercepto do eixo Y (Tabela 4.2).

Uma comparação dos dados isotópicos da chuva com a calculadora online de isótopos de precipitação (OIPC) foi realizada. A distribuição da precipitação pluviométrica da ISO05 na LMWL apresentou grande variação e, conseqüentemente, ampla distribuição na reta meteórica ($\delta^{18}O$ de -9,02 a 0,24‰, e δ^2H de -57,92 a 16,56‰), quando comparado aos dados obtidos pela OIPC, que se concentraram na faixa entre -9 e -4,9‰ ($\bar{X} = 7,17\text{‰}$), e -61 a -27‰ ($\bar{X} = -43,08\text{‰}$), para $\delta^{18}O$ e δ^2H respectivamente (Figura 4.3). Embora tais diferenças ocorram, as retas apresentaram similaridades quanto sua inclinação e distância da GMWL, com uma ligeira variação na inclinação da reta da OIPC.

Tabela 4.2 – Comparativo da GMWL com as LMWLs das estações mais próximas da BP3.

Local	Equação da Reta	Período (n)
ISO05 (Toledo)	$\delta^2H = 7,97 \cdot \delta^{18}O + 12,49\text{‰}$	2019-2021 (14)
Rio Claro (SP)	$\delta^2H = 8,35 \cdot \delta^{18}O + 14,51\text{‰}$	2013-2018 (62)
Campo Grande (MT)	$\delta^2H = 8,09 \cdot \delta^{18}O + 13,31\text{‰}$	1973-1979 (35)
Porto Alegre (RS)	$\delta^2H = 7,67 \cdot \delta^{18}O + 10,59\text{‰}$	1957-1983 (157)
Assunção (PY)	$\delta^2H = 7,62 \cdot \delta^{18}O + 8,20\text{‰}$	1961-1967 (29)
GMWL (ROZANSKI et al., 1993)	$\delta^2H = 8,20 \cdot \delta^{18}O + 11,27\text{‰}$	-
OIPC (BOWEN, 2017)	$\delta^2H = 7,82 \cdot \delta^{18}O + 12,94\text{‰}$	-

(n) = n^o de amostras.

Figura 4.3 – Comparativo da composição isotópica da chuva na BP3: os círculos vazados representam a distribuição das médias anuais retirados do OIPC, enquanto que as gotas azuis representam as chuvas da ISO05.

Fonte: Elaborado a partir de dados de coleta e da calculadora online de isótopos de precipitação, (BOWEN, 2017).

A segunda comparação, visou analisar as influências dos padrões climáticos em estações GNIP mais próximas da área (Tabela 4.2), como a estação de Rio Claro, SP; Campo Grande, MT; Porto Alegre, RS; e a estação de Assunção, no Paraguai. Notou-se que a equação da LMWL da ISO05 está entre as equações de Porto Alegre e Campo Grande, embora com valores mais próximos desse último, o que poderia indicar influências distintas das massas de vapor. Essa variação pode ser característica de uma zona de transição do regime de chuvas que será discutida adiante, na Seção 4.1.1.

As composições isotópicas das precipitações pluviométricas que ocorreram na BP3 durante o período de coleta, apresentaram variações relacionadas ao tipo de regime climático que ocorre no sul e sudeste do país. Embora não tenha ocorrido coleta das amostras no trimestre JFM (de maior chuva e de atividade convectiva), em decorrência da pandemia, as coletas de novembro e dezembro, que marcam a transição da primavera-verão, apresentaram assinaturas isotópicas mais empobrecidas, e são assinaladas como o trimestre de segunda maior atividade convectiva e de quantidade de água precipitável (Figura 4.1).

Autores como Aggarwal et al. (2016), Santos et al. (2019), Vuille e Werner (2005) associaram os valores mais depletados das chuvas do sul do país, ao processo de transporte de umidade proveniente da bacia amazônica, pelo Sistema Monçônico do Atlântico Sul (SMAS), entre o fim da primavera até o verão. O SMAS é formado pela interação dos Jatos de Baixo Nível (JBN) que favorecem o transporte horizontal de umidade do lado leste dos Andes e, contribuem no verão para a formação da Zona de Convergência Atlântico Sul (ZCAS), que representa uma grande faixa de nebulosidade e forte precipitação pluviométrica. A depleção dos isótopos da água durante o SMAS são coerentes com o chamado "Efeito Quantidade" que ocorre, comumente, nas regiões tropicais (VUILLE; WERNER, 2005). A forte atividade convectiva e a chuva associada de isótopos pesados a montante da bacia amazônica, levam ao esgotamento do vapor de água remanescente e conseqüentemente, uma depleção dos isótopos pesados.

No outono, de acordo com o boletim climático da SIMEPAR³, o trimestre AMJ apresentam uma redução no volume de chuva, pelo deslocamento de massas de ar frio e seco. As chuvas que ocorrem nesse período estão associados principalmente à passagem de frentes frias, e que marcam os maiores volumes de chuva na região oeste do Paraná para o período, correspondendo ao mês de maio e conseqüentemente, o mês com valores mais depletados antes do início do inverno. Não obstante, comparativamente, Bortolin et al. (2020), demonstraram que as precipitações mais empobrecidas no Rio Grande do Sul ($\delta^{18}O < -7,5\text{‰}$), podem indicar influência causada principalmente pelo transporte de umidade da Antártica através da massa Polar Atlântica, em abril, outubro e novembro.

Durante o inverno, o fluxo de umidade que atinge o sul é originário do Oceano Atlântico, com um fluxo de oeste que se desvia para sudeste após adentrar no continente (SANTOS et al., 2019). Nesse período, a combinação de frentes frias e mínimo transporte de umidade vindo da bacia amazônica (por não ocorrer a ZCAS), resultam em chuvas convectivas formadas em atmosfera relativamente mais seca, e com composições isotópicas mais enriquecidas (AGGARWAL et al., 2016; SANTOS et al., 2019). Tais fatos foram observados nas amostras dos meses de julho, agosto e a primeira quinzena de outubro, representados por umidade relativa do ar mais baixa e composição isotópica mais enriquecida.

³<http://www.simepar.br/prognozweb/simepar/timeline/boletim_climatologico>

4.2 Águas superficiais

A tabela do ANEXO C refere-se aos resultados das águas superficiais e subterrâneas, relacionados às campanhas de abril, julho e outubro de 2019 e janeiro de 2020, e são demonstrados graficamente sua distribuição no clássico gráfico de dispersão de oxigênio por deutério (Figura 4.4). As variações do $\delta^{18}O$ foram de -5,28 a -4,83‰ ($\bar{X} = -5,02 \pm 0,14\%$) e para o δ^2H foram de -29,46 a -26,39‰ ($\bar{X} = -28,27 \pm 0,87\%$). O *d-excess* calculado apresentou variações de 11,19 a 13,30‰, ($\bar{X} = 12,22 \pm 0,65\%$).

Nessa análise das águas superficiais do rio Lopeí, foram incluídas as amostras do poço cacimba (ISO04), que capta água do aquífero freático, e representa uma área com recarga direta pela precipitação da chuva. Embora pudesse haver condições de circulação diferentes das águas do rio, como processos evaporativos que alterariam as razões isotópicas, os valores apresentados estão muito próximos das águas superficiais.

Em uma análise visual do gráfico (Figura 4.4), observa-se que a concentração da composição isotópica das águas superficiais localizam-se no entre as das águas subterrâneas, com médias que se aproximam entre si e indicam uma conectividade entre os diferentes sistemas. Apesar de serem isotopicamente similares, as águas do rio Lopeí apresentaram baixas concentrações de íons, típicas de águas pouco mineralizadas provenientes de precipitação.

Figura 4.4 – Gráfico da distribuição das águas subterrâneas, superficiais e a LMWL da ISO05. As gotas são referentes às precipitações, os losangos à água superficial e os círculos às águas subterrâneas, e os símbolos em vermelho as respectivas médias.

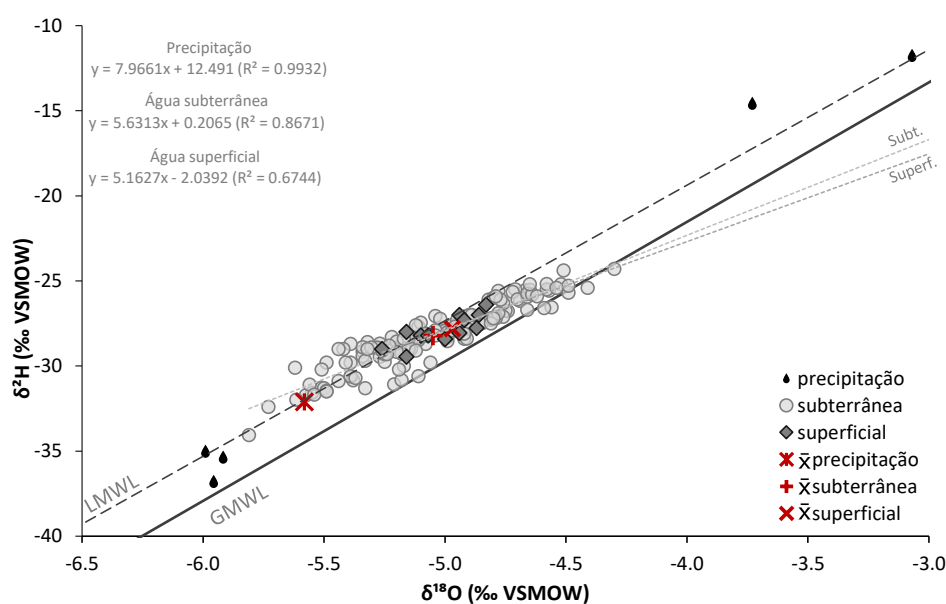
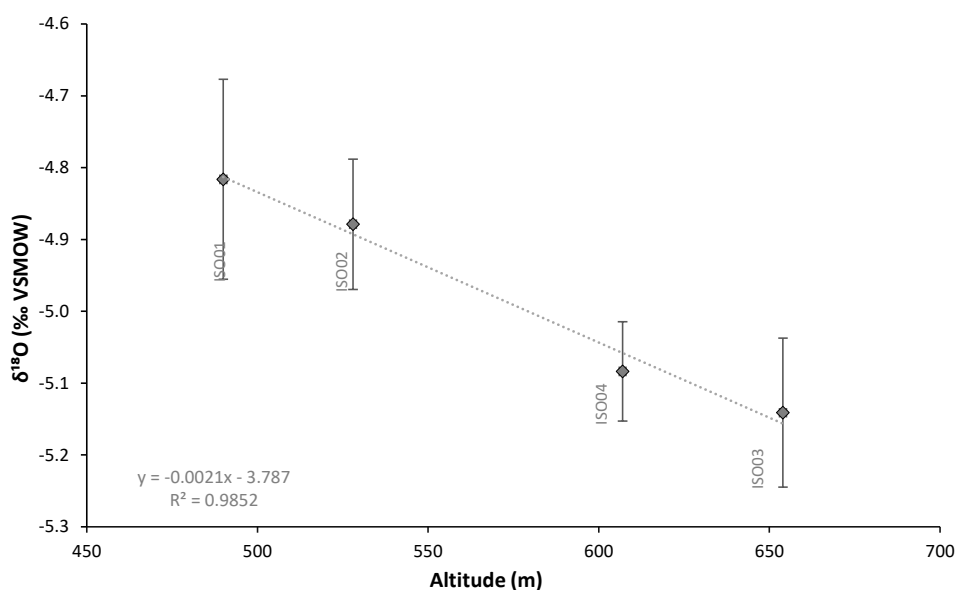


Figura 4.5 – Gráfico da relação do $\delta^{18}O$ das águas superficiais e altitude. O ponto ISO04 representa poço cacimba.



Dentre as campanhas, foram poucas as variações de *d-excess* nas águas superficiais, com ligeira redução correspondente ao mês de janeiro, relacionado ao verão, com temperaturas mais elevadas que favorecem a evaporação. A reta de regressão linear obtida foi de $\delta^2H = 5,1627 \cdot \delta^{18}O - 2,0392\text{‰}$ ($r^2 = 0,6744$). Quando comparado com a LMWL, é evidente o processo evaporativo que essas águas sofreram, com um coeficiente angular da reta de 2,81 em relação à reta da precipitação, embora bem semelhante as das águas subterrâneas (Figura 4.4).

Buscou-se também, avaliar a ocorrência do efeito altitude. Essa análise pode ser útil para distinguir águas recarregadas em diferentes altitudes, e foi observada nas amostras das águas superficiais do rio Lopeí. O valor do $\delta^{18}O$ da porção mais a montante do rio (ISO03 a 654 m de altitude) apresentou variações de -5,28 a -5,08‰, e nas porções mais a jusante (ISO01 na cota 490 m), composições isotópicas que variaram entre -4,95 a -4,83‰. As barras de erros na Figura 4.5 representam os desvios-padrão dos dados em cada local de coleta. Como resultado, a correlação linear do $\delta^{18}O$ e altitude (h) foi: $\delta^{18}O = -0,0021 \cdot h - 3,787$ ($r^2 = 0,985$), ou seja, há uma variação de 0,21‰ a cada 100 m de altitude.

Segundo Rozanski et al. (1993), o mecanismo responsável pelo efeito altitude é a remoção gradual da umidade das massas de ar durante sua trajetória para regiões topograficamente mais altas, com a remoção preferencial dos isótopos pesados durante os processos de condensação. O efeito, embora mais evidente e amplamente estudado em regiões com grande contraste de altitude, é notado também em corpos d'água com apenas algumas centenas de metros de variação da altitude. Assim, a variação da composição isotópica do rio Lopeí estão dentro do gradiente de altitude apresentado na literatura, de -0,15 a -0,5‰ a cada 100 m (CLARK; FRITZ, 1997; DAFNY et al., 2006).

4.3 Águas subterrâneas

4.3.1 Principais assinaturas hidroquímicas das águas subterrâneas

Para determinação do quimismo e a tipologia das amostras de água subterrânea (incluindo o poço cacimba) foi avaliada uma série de parâmetros químicos da campanha realizada em abril de 2019. Ademais, foram feitas análises físico-químicas medidas *in situ* das quatro campanhas, como temperatura, pH, Sólidos Totais Dissolvidos (STD), alcalinidade, condutividade elétrica (CE) e nitrato (NO_3) (ANEXO D e E).

A consistência e representatividade das amostras foram determinadas pela Diferença do Balanço Iônico (DBI), que expressa a diferença relativa entre as concentrações de cátions e ânions. De acordo com os dados gerados pelo *software Diagrammes*, nove amostras apresentaram DBI acima de 10% (Tabela 4.3), com exceção dessas amostras, a média observada da DBI foi de 4,9%. No entanto, como o objetivo principal da análise hidroquímica era traçar os principais grupos hidroquímicos, as mais altas DBIs não representaram um fator impeditivo na classificação das águas.

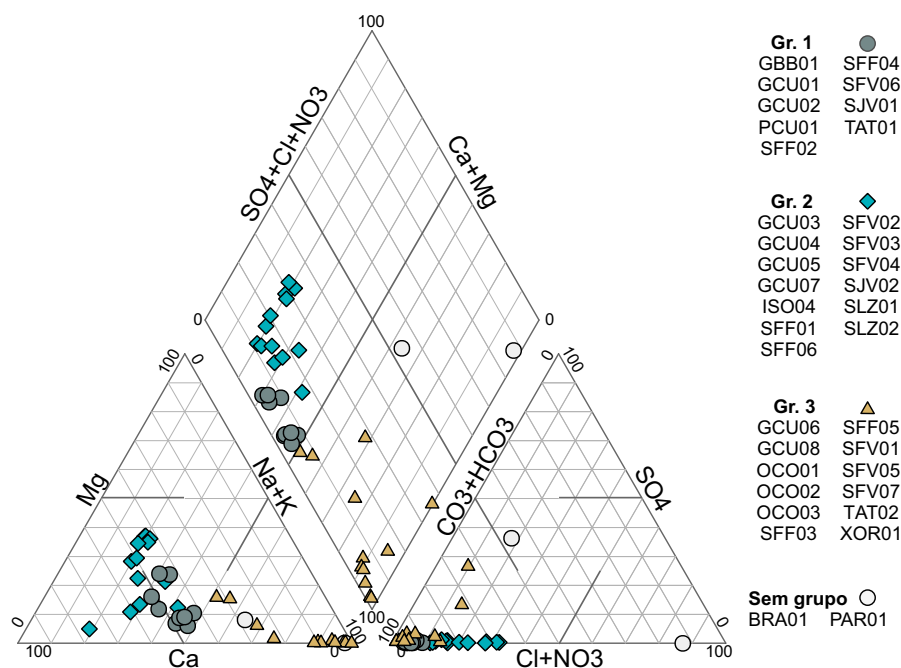
Tabela 4.3 – Amostras de água subterrânea com DBI acima de 10%.

Amostras	DBI acima de 10%
GCU04	12,0%
GCU06	11,9%
OCO03	10,1%
PAR01	57,0%
PCU01	10,2%
SFF03	14,9%
SFF05	16,3%
SFV01	44,8%
SLZ02	11,4%

Sequencialmente, foram classificadas as águas em relação aos seus principais cátions e ânions, com a geração do Diagrama de Piper. O Diagrama de Piper é frequentemente utilizado para classificação de águas, uma vez que sua representação gráfica pode evidenciar possíveis relações entre os principais cátions (Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Na^+) e ânions de uma amostra (HCO_3^- , CO_3^{-2} , Cl^- , SO_4^{-2} , NO_3^-), e traçar possíveis grupos distintos de águas.

A incorporação do NO_3 no Diagrama de Piper, embora não usual, auxilia na compreensão das interações das águas. Sabe-se que o nitrato é uma das fontes potenciais de contaminação antrópica, associado aos sistemas de saneamento (como fossas sépticas e negras e manutenção inadequada das redes de esgoto). Assim, sua presença nas águas

Figura 4.6 – Diagrama de Piper, subdividido em quatro grupos: grupo 1 ($Ca-Mg-HCO_3$); grupo 2 ($Mg-Ca-HCO_3$ com NO_3); grupo 3 ($Na-HCO_3$); grupo 4 ($Na-Cl$ e $Na-SO_4$).



Fonte: Elaborado no Diagrammes.

pode sugerir uma maior contribuição de fluxos descendentes em poços que não foram devidamente selados, indicando recargas/interações de águas recentes com o sistema subterrâneo.

A classificação química das amostras distribuídas no Diagrama de Piper, apresentou agrupamentos distintos, relacionados aos principais íons (Figura 4.6). Como resultado, foram definidos três fácies hidroquímicas predominantes: Grupo 1 das bicarbonatadas cálcicas-magnesianas ($Ca-Mg-HCO_3$, com 25% das amostras); Grupo 2 das bicarbonatadas cálcicas-magnesianas com nitrato e cloro acima de 10% ($Ca-Mg-HCO_3$ com NO_3 , com 36,11% das amostras); e Grupo 3 das bicarbonatadas sódicas ($Na-HCO_3$, com 33,33%). Duas amostras apresentaram distribuições distintas das três fácies hidroquímicas (PAR01 e BRA01), e devido ao número reduzido, não foram enquadradas em grupos.

A análise estatística dos principais parâmetros analíticos (Tabela 4.4) e dos gráficos-caixa (*boxplot*), na Figura 4.7, evidenciaram as distinções dos grupos hidroquímicos associados previamente no Diagrama de Piper.

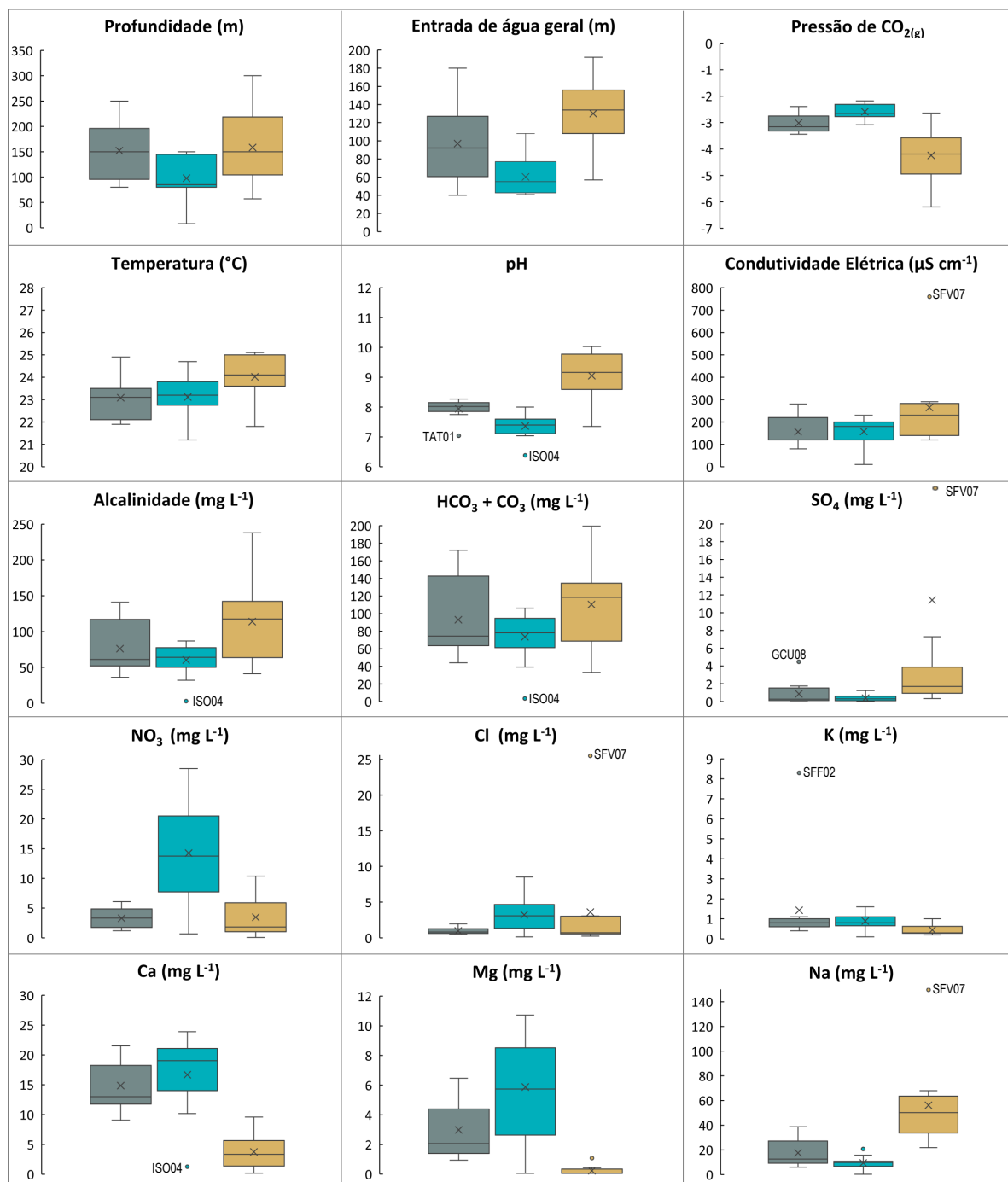
O grupo 1 ($Ca-Mg-HCO_3$) apresentou entrada de água com média 97 m, pH levemente alcalino (\bar{X} de 7,95), temperaturas entre 21,36 e 24,7 °C) e menores valores de condutividade elétrica e nitrato, com média de 131,11 $\mu S\ cm^{-1}$ e 2,76 $mg\ L^{-1}$, respectivamente. Diversos outros parâmetros apresentaram concentrações intermediárias quando comparados com os demais grupos (Figura 4.7), como os cátions Ca , Na , com mediana 12,96 e 11,40 $mg\ L^{-1}$, respectivamente.

Tabela 4.4 – *Resumo estatístico das principais análises químicas e físico-químicas das águas subterrâneas e cacimba, segmentados por fácies hidroquímicas (grupos 1, 2 e 3), e testes de comparação múltipla, por Kruskal-Wallis e teste post-hoc de Dunn.*

EA	logPCO ₂	Temp.	pH	CE	Alc.	SO ₄	NO ₃	Ca	Mg	Na	Cl	\bar{X} δO^{18}
m		°C		uS cm ⁻¹				mg L ⁻¹				%
Grupo 1												
Min.	-3.44	21.90	7.04	80.00	36.00	0.07	1.21	9.07	0.94	5.90	0.53	
Máx.	-2.39	23.90	8.27	220.00	117.00	1.52	4.85	21.38	4.39	27.20	1.28	
\bar{X}	-3.08	22.87	7.95	131.11	63.83	0.36	2.76	13.90	2.31	13.06	0.82	-4.96
Med.	-3.22	23.10	8.06	120.00	58.52	0.14	2.31	12.96	1.70	11.40	0.81	-4.97
Grupo 2												
Min.	-3.08	21.20	6.38	10.00	2.82	0.01	0.66	1.26	0.05	0.30	0.14	
Máx.	-2.18	24.70	8.00	230.00	87.00	1.23	28.50	23.90	10.72	20.80	8.52	
\bar{X}	-2.59	23.12	7.37	157.69	60.32	0.38	14.28	16.69	5.87	9.38	3.23	-4.85
Med.	-2.66	23.20	7.40	180.00	64.00	0.29	13.77	19.04	5.74	9.80	3.08	-4.84
Grupo 3												
Min.	-6.19	21.80	7.35	120.00	41.00	0.33	0.07	0.16	0.05	21.90	0.23	
Máx.	-2.64	25.10	10.03	760.00	238.00	95.40	10.39	21.51	6.46	149.60	25.50	
\bar{X}	-3.99	24.03	8.86	265.83	116.83	10.04	3.86	6.32	1.19	53.16	3.29	-5.31
Med.	-3.93	24.10	8.92	255.00	126.50	2.01	2.56	4.14	0.08	42.05	0.92	-5.34
Kruskal-Wallis												
X ² (2)	15.489	7.867	18.023	11.709	9.478	17.514	13.760	11.935	14.477	23.298	9.700	17.12
valor-p	4.3E-04	0.020	1.2E-04	0.003	0.009	1.6E-04	0.001	0.003	0.001	8.8E-06	0.008	1.9E-04
Teste de Dunn												
1-2	0.046	1	0.056	0.617	1	1	0.005	0.703	0.265	0.944	0.010	0.483
1-3	0.796	0.028	0.396	0.003	0.023	0.001	1	0.154	0.226	0.003	1	0.056
2-3	3.5E-04	0.094	7.7E-05	0.066	0.027	0.001	0.005	0.002	4.3E-05	8.7E-06	0.076	1.2E-04

Abreviações: EA= Entrada d'água; logPCO₂= pressão parcial de CO₂; Temp= temperatura; CE= condutividade elétrica; Alc= alcalinidade; Mín= mínimo; Máx= máximo; \bar{X} = média; Med= Mediana. Obs: Teste de Dunn representa comparativo do valor-p entre os grupo: 1 e 2; 1 e 3 e; 2 e 3.

Figura 4.7 – Variação dos principais parâmetros químicos e físico-químicos das fácies hidroquímicas. Boxplot: cinza - grupo 1; verde-água - grupo 2; mostarda - grupo 3.



Para o grupo 2 (*Ca-Mg-HCO₃* com *NO₃*), o valor mediano da profundidade da entrada da água foi de 55 m. Quanto a temperatura, a média foi ligeiramente mais alta, com 23,12°C e foram similares ao grupo 1, com pH levemente ácido a alcalino (6,38 a 8). A condutividade elétrica variou de 10 a 230 $\mu S cm^{-1}$, com mediana de 180 $\mu S cm^{-1}$, sendo o menor valor relacionado a cacimba (ISO04). Quanto as concentrações de *Ca* e *Mg*, elas apresentaram as maiores medianas em relação ao grupo 1 e 2 (19,04 e 5,74 $mg L^{-1}$, respectivamente). O *NO₃* por sua vez, variou de 0,66 a 29 $mg L^{-1}$, sendo as concentrações

acima de 20 mg L^{-1} dos poços SFV02, SFF01, SLZ02, SFV04 e SJV02.

O grupo 3 (Na-HCO_3), apresentou as profundidades de entrada d'água maiores, acima de 100 m , tanto para média, como para mediana. O pH com variação entre 7,35 e 10,3, apresentou caráter mais alcalino em mais da metade das suas amostras (mediana 8,92), e as temperaturas não divergiram muito em relação aos demais grupos, com mediana de $24,10 \text{ }^\circ\text{C}$. Diferentemente das bicarbonatadas cálcicas-magnesianas, as sódicas apresentaram as menores concentrações médias de Ca e Mg ($6,32$ e $1,19 \text{ mg L}^{-1}$), e as maiores de Na , com média de $53,2 \text{ mg L}^{-1}$ e mediana de $42,05 \text{ mg L}^{-1}$.

Como já mencionado, os gráficos *boxplot* da Figura 4.7 exemplifica, visualmente, as diferenças estatísticas encontradas. Para validação dos processos de mistura, optou-se nesse trabalho, utilizar o teste de Kruskal-Wallis e teste *post-hoc* de Dunn (Tabela 4.4).

Posto isso, as análises hidroquímicas dos principais parâmetros indicaram a presença principal de dois principais grupos (Grupo 2 e 3), e um grupo que representaria a mistura dos dois (Grupo 1). A Tabela 4.4 com os testes estatísticos, comprova que o grupo 1 tende a, predominantemente, apresentar maiores similaridades com o grupo 2 com *valor-p* $>0,05$ na maioria dos parâmetros, com exceção do $\log\text{PCO}_2$ e NO_3 . O comparativo entre o grupo 1 e 3 apresentaram diferenças na CE , SO_4 e Na , e semelhanças nas demais análises. Em uma grande quantidade de análises, o grupo 2 e 3 apresentaram clara distinção entre si, como representado no pH, concentração de NO_3 , Na e $\log\text{PCO}_2$, com *valor-p* $<0,0001$. O comparativo das variações hidroquímicas encontradas em conjunto com a assinatura isotópica será discutido no item 4.3.3, após apresentação dos resultados isotópicos.

A pressão parcial de CO_2 tanto para o grupo 1 como para o grupo 2 apresentaram valores médios acima de $-3,08$ (valores mínimos de $-3,08$ e $-2,59$ para o grupo 1 e 2, respectivamente), enquanto que o grupo 3 apresentou os menores valores, com média de $-3,99$. O cálculo de $\log\text{PCO}_2$ apresenta-se útil na compreensão da situação de confinamento das águas subterrâneas. A infiltração de águas superficiais no aquífero trazem elevadas concentrações de CO_2 atmosférico para as águas subterrâneas, na forma dissolvida de H_2CO_3 .

Os valores mais altos de $\log\text{PCO}_2$ observados em zonas mais rasas foi relatado na obra de Langmuir (1997). Essas regiões em que o CO_2 é próximo do CO_2 atmosférico com pressão de $10^{-3,5} \text{ bar}$ (ou maiores), são associadas com decomposição de matéria orgânica (incluindo esgoto), ou causada pelo influxo de águas subterrâneas com mais alto CO_2 . Isso explicaria a concentrações mais elevadas de NO_3 em conjunto com Cl , como indicativos das contaminações antrópicas. Enquanto que o consumo do CO_2 em maiores profundidades, leva a sua redução no sistema aquífero, apresentando valores menores que $10^{-3,5} \text{ bar}$.

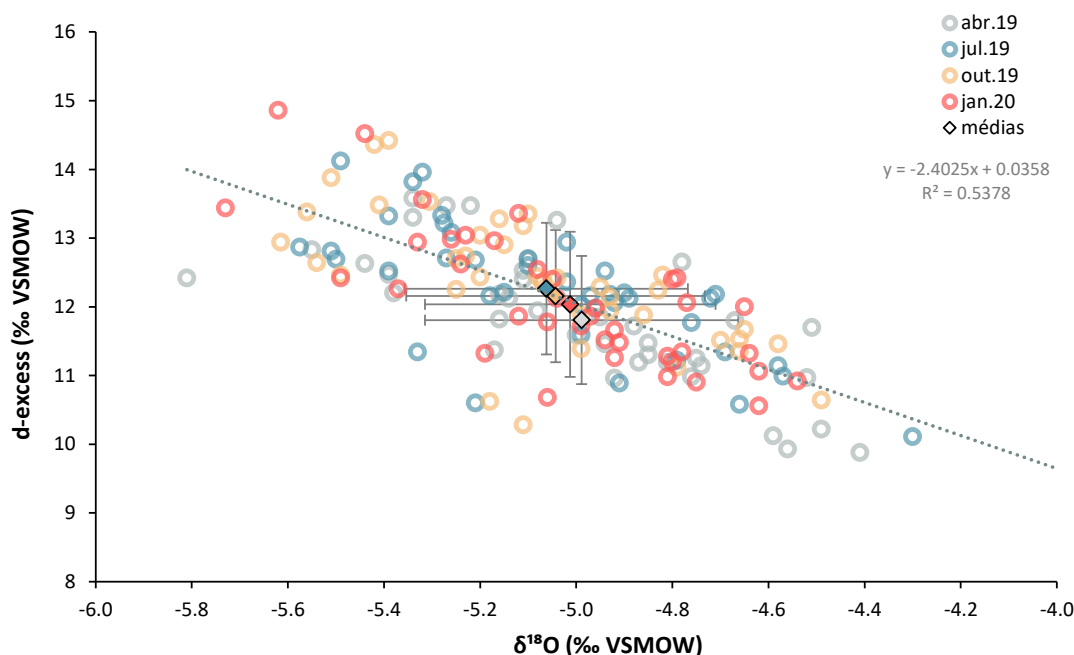
4.3.2 Composição isotópica das águas subterrâneas

Os resultados da composição isotópica das 35 amostras de poços tubulares na BP3 (não incluído o poço cacimba), variaram de -5,81 a -4,30‰ para o $\delta^{18}O$, e entre -34,06 a -24,29‰ para o δ^2H (ANEXO C). A média das águas subterrâneas foi para $\delta^{18}O$ de $-5,05 \pm 0,31$ ‰ e para δ^2H de $-28,21 \pm 1,89$ ‰. O *d-excess* analisado, variou de 9,88 a 14,86‰, com média de $12,16 \pm 0,97$ ‰.

O gráfico de dispersão de oxigênio e deutério (Figura 4.4), apresenta uma concentração das amostras de água subterrânea com linha de evaporação mais evidenciada do que da LMWL, e com coeficiente angular menor do que em relação à água superficial. A equação linear foi definida em: $\delta^2H = 5,6313 \cdot \delta^{18}O - 0,2065$ ‰, com um bom coeficiente de determinação ($r^2 = 0,8671$). A distribuição do $\delta^{18}O$ com o *d-excess*, permitiu identificar que as águas mais enriquecidas, apresentaram valores mais baixos de *d-excess*, enquanto as mais empobrecidas isotopicamente apresentaram um aumento no *d-excess* (Figura 4.8).

Análises espaço-temporais da composição isotópica foram incorporadas ao estudo. No gráfico de dispersão da Figura 4.8, quando comparado a distribuição mensal das amostras, não se observa um predomínio entre as mais empobrecidas ou enriquecidas. Visto isso, foram plotadas as médias no gráfico, representadas pelo losango e as barras de erros do desvio padrão de cada mês.

Figura 4.8 – Gráfico de $\delta^{18}O$ versus *d-excess* das águas subterrâneas. Observa-se por exemplo, valores de $\delta^{18}O$ mais empobrecidos e com maiores valores de *d-excess*.



Como previsto, a segmentação das amostras por período de campanha não apresentou grande variação entre os meses, com médias que exibiram mínimas diferenças: $\delta^{18}O = -4,99, -5,04, -5,07$ e $-5,01\%$; $\delta^2H = -28,18, -28,24, -28,32, -28,10\%$ (δ^2H não plotado no gráfico) e; $d-excess = 11,75, 12,12, 12,25$ e $11,98\%$, para os meses de abril, julho, outubro e janeiro, respectivamente.

Posteriormente, foram gerados mapas *isoscapes*, da distribuição e variação mensal da composição isotópica de $\delta^{18}O$, δ^2H e $d-excess$. Os mapas elaborados por interpolação do tipo IDW no ArcMAP, propiciaram um entendimento do comportamento e distribuição espacial das águas subterrâneas na BP3 (Figura 4.9).

As variações das assinaturas isotópicas das águas subterrâneas da BP3 nos mapas, apresentaram discretas variações entre as campanhas, similarmente como apresentou o gráfico de oxigênio- $d-excess$. Um destaque maior para os isótopos mais empobrecidos que se concentram na porção sul da área, em um alinhamento NNW-SSE, observado para o Oxigênio-18, e para valores mais baixos de $d-excess$ principalmente no mês de janeiro (Figura 4.9 A e C).

Embora a variação temporal seja sutil, em contrapartida, a distribuição espacial das assinaturas isotópicas foi marcada com uma concentração de amostras mais enriquecidas em $\delta^{18}O$ e δ^2H , nas regiões próximas ao lago Itaipu, e na porção norte, marcando um zoneamento norte-sul de águas mais enriquecidas ao norte, e mais empobrecidas ao sul, melhor visualizado na Figura 4.9 A. Os valores mais baixos de $d-excess$, no rio Paraná, indicam que essas águas estão sob influência do lago Itaipu, um grande reservatório propício para ocorrência de processo evaporativo. Os valores de $d-excess$ mais altos se concentram na porção sul e são de maior intensidade entre os meses de outubro e janeiro (Figura 4.9 C).

O gráfico de dispersão da composição isotópica das águas subterrâneas, diferenciado entre fácies hidroquímicas, demonstra as tendências dos grupos (Figura 4.10). O grupo 3 ($Na-HCO_3$) apresentou valores mais depletados (média de $-5,31$ e $-29,0\%$, para $\delta^{18}O$ e δ^2H , respectivamente). Por outro lado, as águas mais enriquecidas pertenceram ao grupo 2 ($Mg-Ca-HCO_3$ com NO_3), com média de $-4,85\%$ para $\delta^{18}O$ e $-27,08\%$ para δ^2H . Valores intermediários do grupo 1 ($Ca-Mg-HCO_3$), com valores médios de $\delta^{18}O$ e δ^2H em $-4,96$ e $-27,33\%$, respectivamente. No *boxplot* da Figura 4.10 B, o grupo 2 e 3 apresentam uma certa constância nas distribuições da composição isotópica, diferentemente do grupo 1, que apresenta grande variação em abril e julho, e menor variação em janeiro.

Figura 4.9 – Isoscapes do $\delta^{18}\text{O}$ (A), $\delta^2\text{H}$ (B) e $d\text{-excess}$ (C), demonstrados por períodos de coleta.

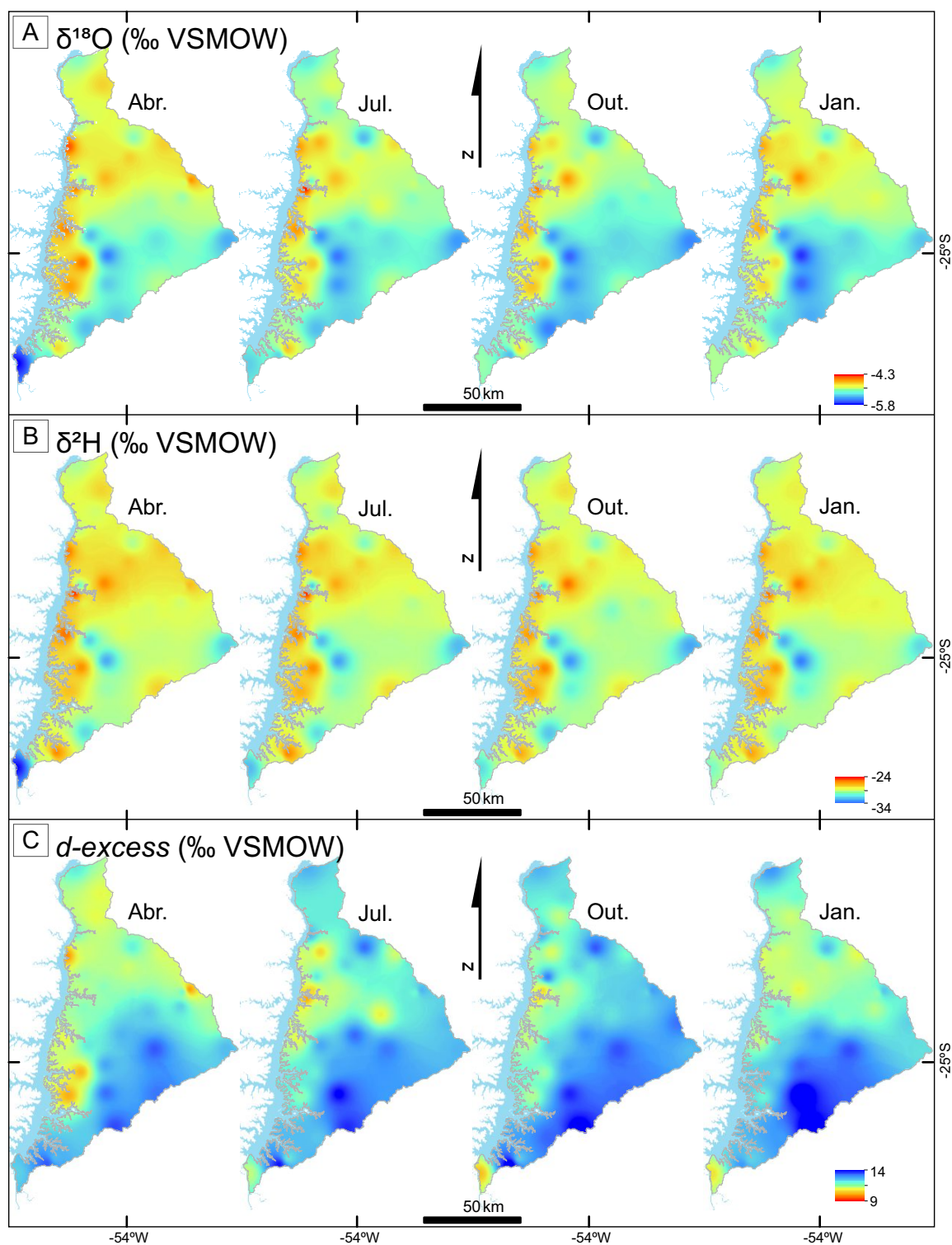
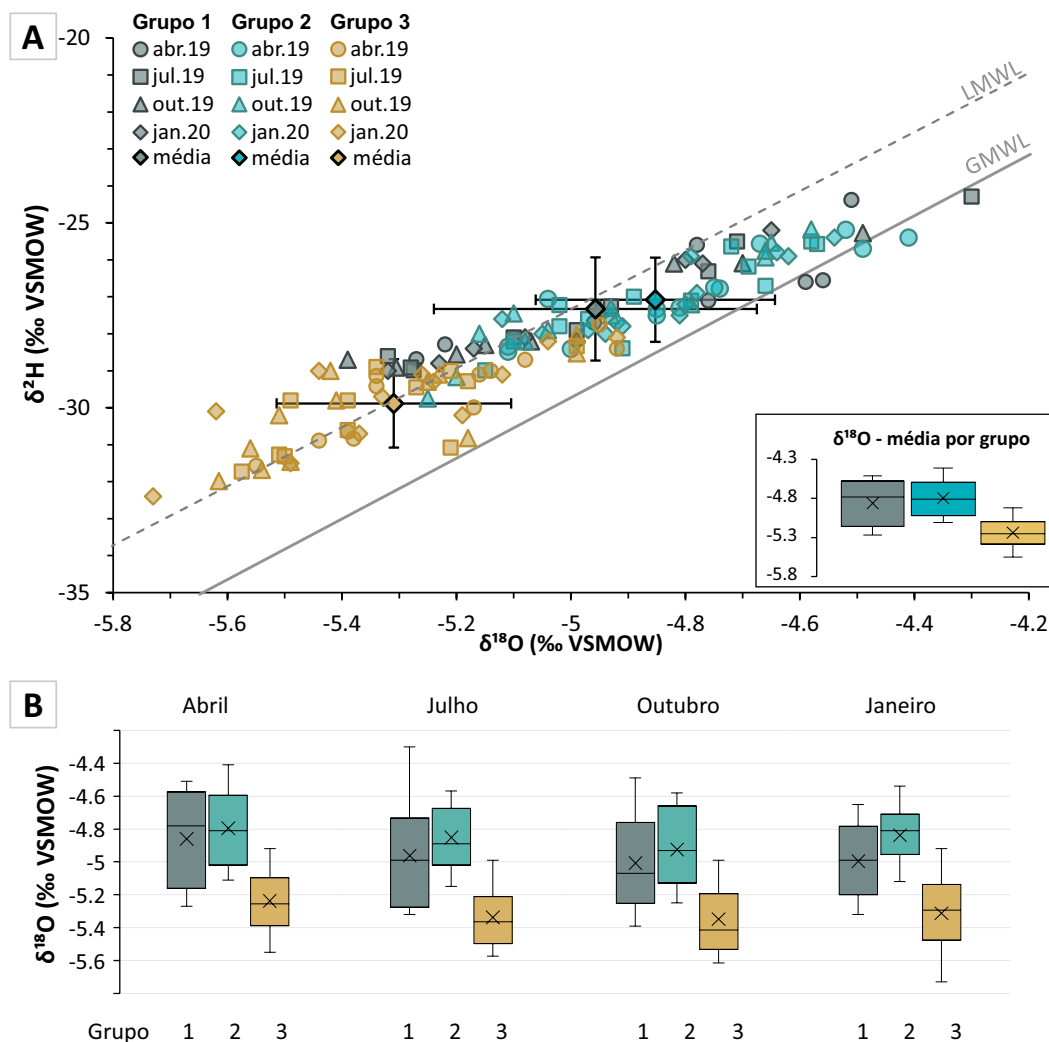


Figura 4.10 – Distribuição da composição isotópica das águas subterrâneas por campanha. A) gráfico de dispersão dos pontos com representação em boxplot no canto direito, representando as médias das composições isotópicas das fácies hidroquímicas; B) Boxplot das fácies segmentado por campanha.



4.3.3 Correlação dos parâmetros hidroquímicos e isotópicos

Este subcapítulo apresenta uma avaliação conjunta das assinaturas isotópicas com parâmetros hidroquímicos, através da observação da correlação das principais análises dispostas em uma matriz de correlação. A matriz, gerada no *software* RStudio, foi baseada em testes estatísticos de correlação não-paramétrica de Spearman (devido a presença de *outliers*, correlação não-linear de alguns parâmetros, e $\text{valor-}p \leq 0,05$). Sabe-se que para $\text{valor-}p$ mais próximo de -1 ou 1, significa que os parâmetros são fortemente correlacionáveis: o sinal positivo indica variáveis diretamente proporcionais; ao passo que o sinal negativo indica relações inversamente proporcionais (Figura 4.11).

A análise qualitativa da matriz, baseada em Callegari-Jacques (2003), apresentou 67,16% do total de pares com valores significativos, desses: 37,30% foram caracterizados

como de correlação regular ($0,3 \leq |r| < 0,6$); 26,87% caracterizados como de correlação forte ($0,6 \leq |r| < 0,9$) e; 2,99% com fortíssima correlação ($0,9 \leq |r| < 1$). A matriz de correlação indica que o pH tem forte correlação negativa com o *Ca*, moderada com *Mg*, e fortemente positiva para *Na* e *CO₃*. A CE, STD e alcalinidade possuem forte a fortíssima correlação positiva com *HCO₃*, *Na* e *SO₄*, que indicaria influência desses íons no aumento da salinidade das águas na área. O *NO₃* correlacionou-se positivamente com *Cl*, *Ca*, *Mg*, *logPCO₂*, nesse caso, indicando a possível relação destes íons com contaminação antrópica e influência de águas mais rasas.

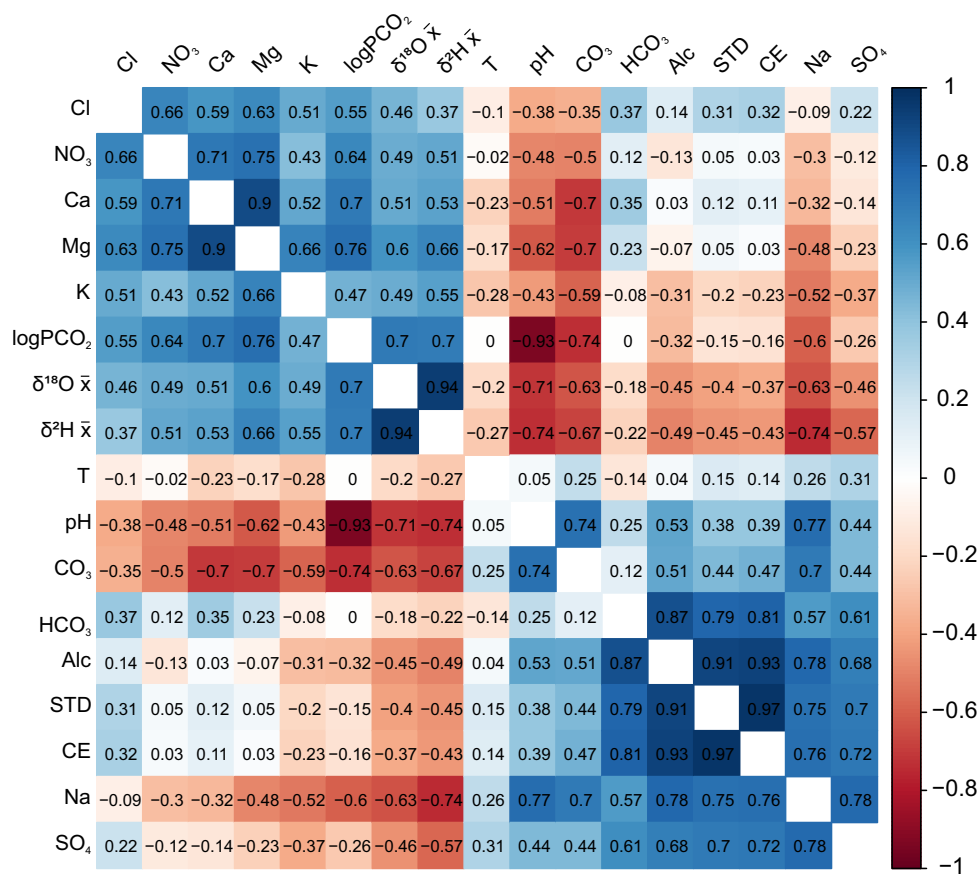
Os isótopos de oxigênio-18 apresentaram forte correlação positiva com *logPCO₂* e regular com cátions *Ca*, *Mg*, *NO₃* e *Cl*, com correlações acima de 0,46%. Uma forte correlação negativa também foi observada entre o oxigênio-18, e pH, *CO₃* e *Na*, com -0,93, -0,74 e -0,60 respectivamente (Figura 4.11). Pela ausência de dados analíticos das quatro campanhas, optou-se por observar a distribuição isotópica com parâmetros físico-químicos medidos *in situ*. A CE, com correlação regular (0,3), apresentou uma boa distribuição no mapa de dispersão, assim como o pH (Figura 4.12).

O gráfico (Figura 4.12A) de CE por fácies, apresentou um bom agrupamento entre as fácies hidroquímicas e composição isotópica ao associar as quatro campanhas. Com discreta variação da CE, notou-se uma propensão de valores mais elevados de CE e mais empobrecidos isotopicamente de pertencerem ao grupo 3. Ao averiguar essa relação do pH, evidenciou-se novamente, uma clara tendência do grupo 3 de ser mais depletado isotopicamente, com pH mais alcalino (Figura 4.12B). O mesmo ocorreu com os grupos 1 e 2 que, apesar de pequena amplitude na variação do pH, também notou-se uma discreta essa correlação negativa com o $\delta^{18}O$, o que permitiu uma distinção entre as fácies.

Essa abordagem estatística reforça que há uma evolução hidroquímica. As águas bicarbonatadas sódicas (grupo 3) tendem a ter pH mais alcalino, e menor concentração de *Ca* e as águas bicarbonatadas cálcicas-magnesianas (grupo 1 e 2), são mais propensas a ter pH mais baixos, em concentrações mais altas de *Ca* e *Mg*, e uma maior concentração de *NO₃* daquelas de composição mais sódica. A discussão da evolução hidroquímica das águas será apresentado no item 4.4.2.

A Figura 4.13 engloba tanto a distribuição isotópica média de $\delta^{18}O$, como os dados de pressão parcial de *CO₂* e suas correlações com as fácies hidroquímicas. Observa-se que, os grupos 1 e 2, assim como já constatados ao longo do texto, apresentam-se menos confinados e com valores isotópicos mais enriquecidos, marcados pelos tons amarelo-alaranjados com os maiores valores de *logPCO₂*. Para o grupo 3, os valores menores de *logPCO₂* e os valores mais depletados da composição isotópica, indicam porções mais confinadas do sistema.

Figura 4.11 – Matriz de correlação das análises químicas das águas subterrâneas. As tonalidades mais escuras indicam correlações fortemente positivas (azul), e negativas (vermelho).



Abreviações: Prof= Profundidade; T= Temperatura; CE= Condutividade Elétrica; STD= Sólidos Totais Dissolvidos; Alc= Alcalinidade.

Figura 4.12 – Gráfico da relação da composição isotópica pela condutividade elétrica e pH, subdivididos em grupos hidroquímicos, pelos meses de coleta/análise.

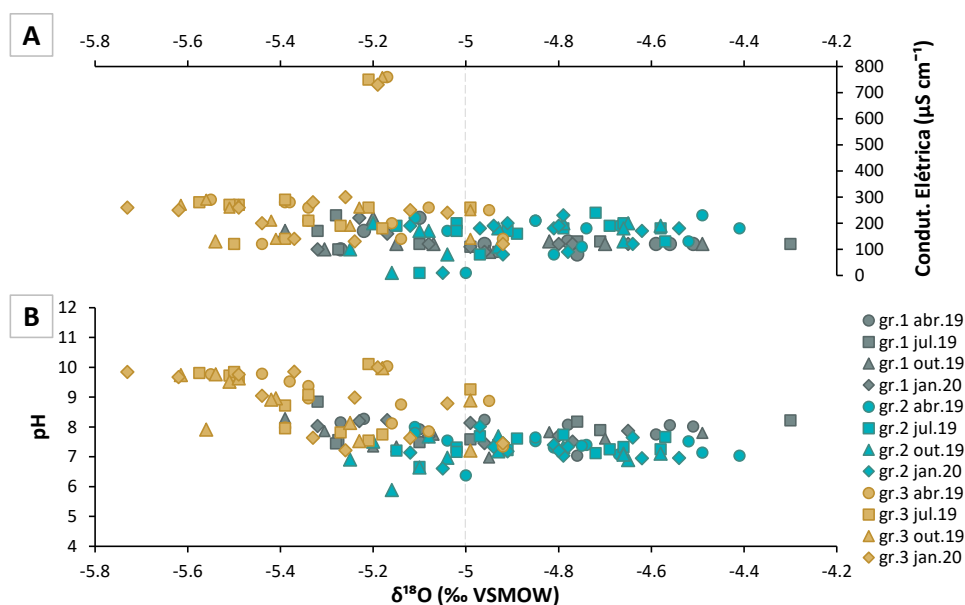
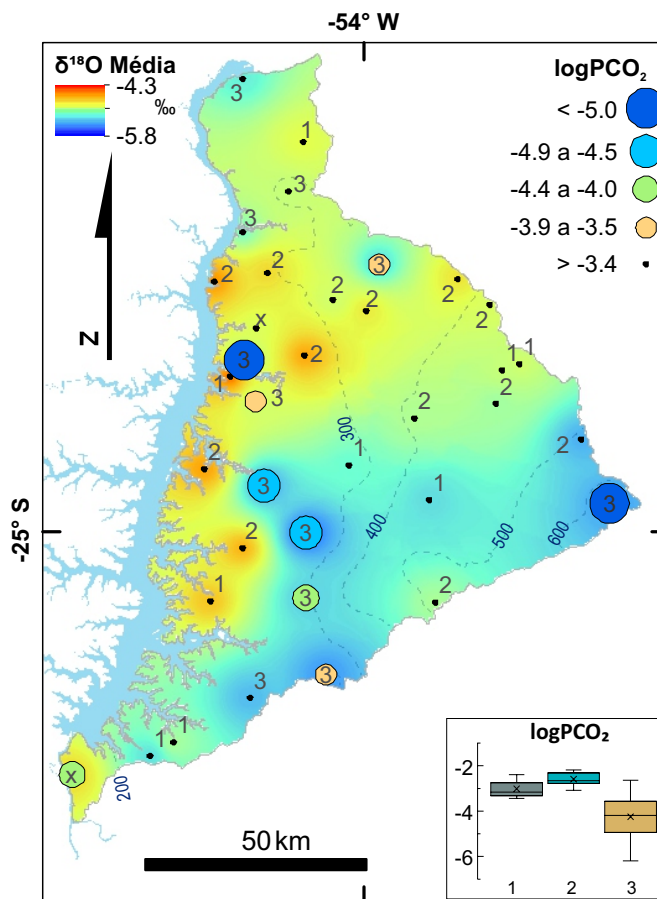


Figura 4.13 – Distribuição das pressões de CO_2 na BP3 e base da distribuição média dos isótopos de oxigênio. As numerações 1, 2 e 3 no mapa, correspondem as fácies hidroquímicas, enquanto os círculos ao valor do $\log PCO_2$ (quanto maior o círculo, mais confinado o sistema).



4.4 Modelo conceitual do fluxo

4.4.1 Fluxo subterrâneo

Estudos hidrodinâmicos são importantes para compreender a movimentação da água, através da definição do sentido de fluxo subterrâneo. A compreensão do sentido de fluxo na BP3 foi realizada através de mapas potenciométricos - gerados a partir da relação entre os dados das cotas das superfícies e das cotas dos níveis estáticos das águas subterrâneas - mostraram-se eficazes na interpretação das principais direções de fluxo. Nesse sentido, servem de indicativo para a compreensão da movimentação das águas subterrâneas e subsidiam a elaboração de modelos conceituais de fluxo, mesmo em aquíferos complexos, tais como os aquíferos basálticos.

As direções de fluxo observadas, apresentaram uma tendência de sentido W-NW, e secundariamente de direção SW (Figura 4.14). As áreas de maiores cotas potenciométricas

ocorrem no extremo oeste atingindo 667 *m*, e a menor cota, na calha do rio Paraná, com 111 *m*. Embora saiba-se que mapas potenciométricos em aquífero fraturados sejam discutíveis e com um efeito muito grande do relevo, era esperado que o fluxo de águas ocorresse para as regiões mais baixas. Entretanto, o fluxo pode ocorrer de forma diferenciada e para as drenagens menores, principalmente em situações em que os aquíferos estão associados à estruturas localizadas em menor profundidade.

Assim, as principais direções de fluxo encontradas no mapa potenciométrico corroboram com trabalhos hidro-estruturais realizados na região (ATHAYDE et al., 2012). Segundo os autores, os lineamentos estruturais estão relacionados com o Arco de Ponta Grossa, de direção NW, refletem nas principais drenagens da BP3 (rio São Francisco Falso, rio São Francisco Verdadeiro e Ocoí), sendo as drenagens controladas por um padrão riacho-fenda de dissecação do relevo. As direções de fluxo SW estão, de modo geral, paralelos às estruturas NE do embasamento da Bacia do Paraná.

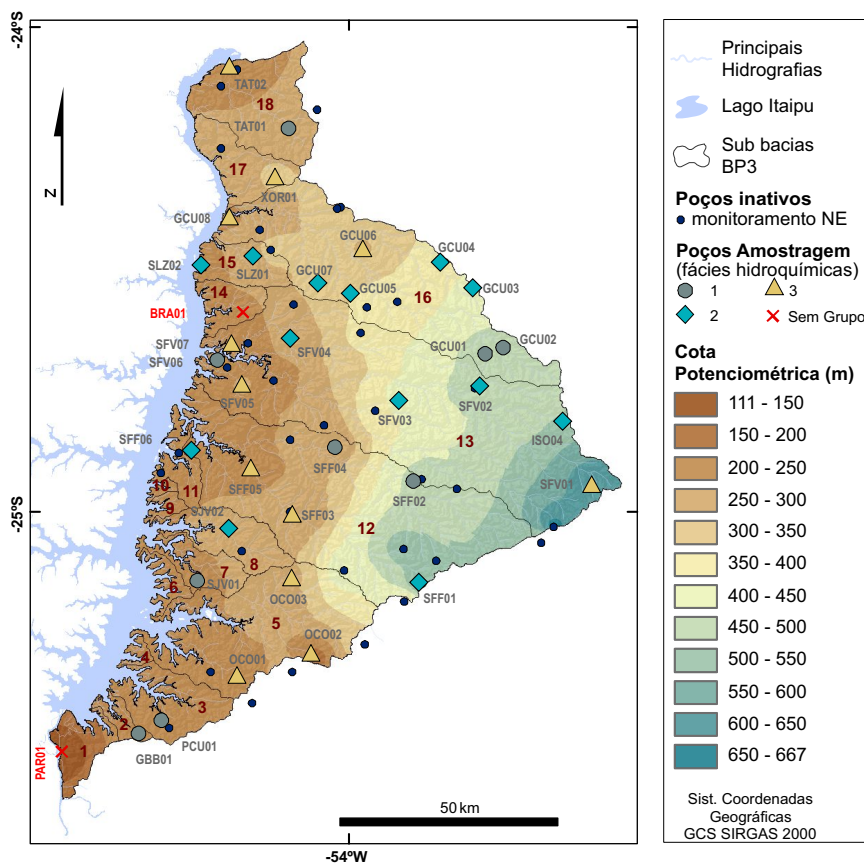
4.4.2 Modelo Conceitual

Uma ampla observação nos dados hidroquímicos e isotópicos das águas subterrâneas demonstraram que há uma associação entre a evolução hidroquímica e as condições de recarga. O estabelecimento de um modelo hidrogeológico conceitual de fluxo na BP3 foi obtido a partir das observações apontadas quanto ao fluxo da água subterrânea; as análises químicas e físico-químicas que evidenciaram as três principais fácies da área e; na assinatura isotópica que delimitou as águas mais depletadas e enriquecidas. O modelo representa o fluxo regional da água subterrânea de leste para oeste, em um perfil esquemático no centro da área e de mesma direção (Figura 4.15), com representação em escala de suas profundidades (com exagero vertical de aproximadamente 29 vezes).

As chuvas marcadas pelas atividades convectivas, observadas no mapa da OLR, foram de maior intensidade dos meses de outubro até março. Localmente, as maiores pluviosidades na região ocorreram nos meses de novembro a dezembro e, pontualmente, em maio e agosto. A composição isotópica durante esses meses, indicou os valores mais depletados isotopicamente na bacia, com o $\delta^{18}O$ variando de -5,96 a -8,63‰, e média ponderada de $-5,58 \pm 2,75$ ‰, próxima da composição isotópica das águas subterrâneas ($\delta^{18}O$ de -5,81 a -4,30‰).

Essa proximidade dos valores permite definir que os meses de recarga do sistema ocorrem nos períodos de maiores precipitações, de modo semelhante como o observado por Chang et al. (2020). Os autores demonstraram que, as águas subterrâneas não confinadas e com até 150 *m* de profundidade, estariam sobre influência da ZCAS, com uma forte correlação entre os padrões climáticos e a distribuição espacial das águas subterrâneas.

Figura 4.14 – Mapa potenciométrico, com distribuição dos poços utilizados na interpolação dos dados (a nomenclatura referente aos pontos de coleta). As fácies hidroquímicas foram indicadas nos poços de amostragem: $Ca-Mg-HCO_3$ (círculo); $Ca-Mg-HCO_3$ com NO_3 (losango); $Na-HCO_3$ (triângulo).

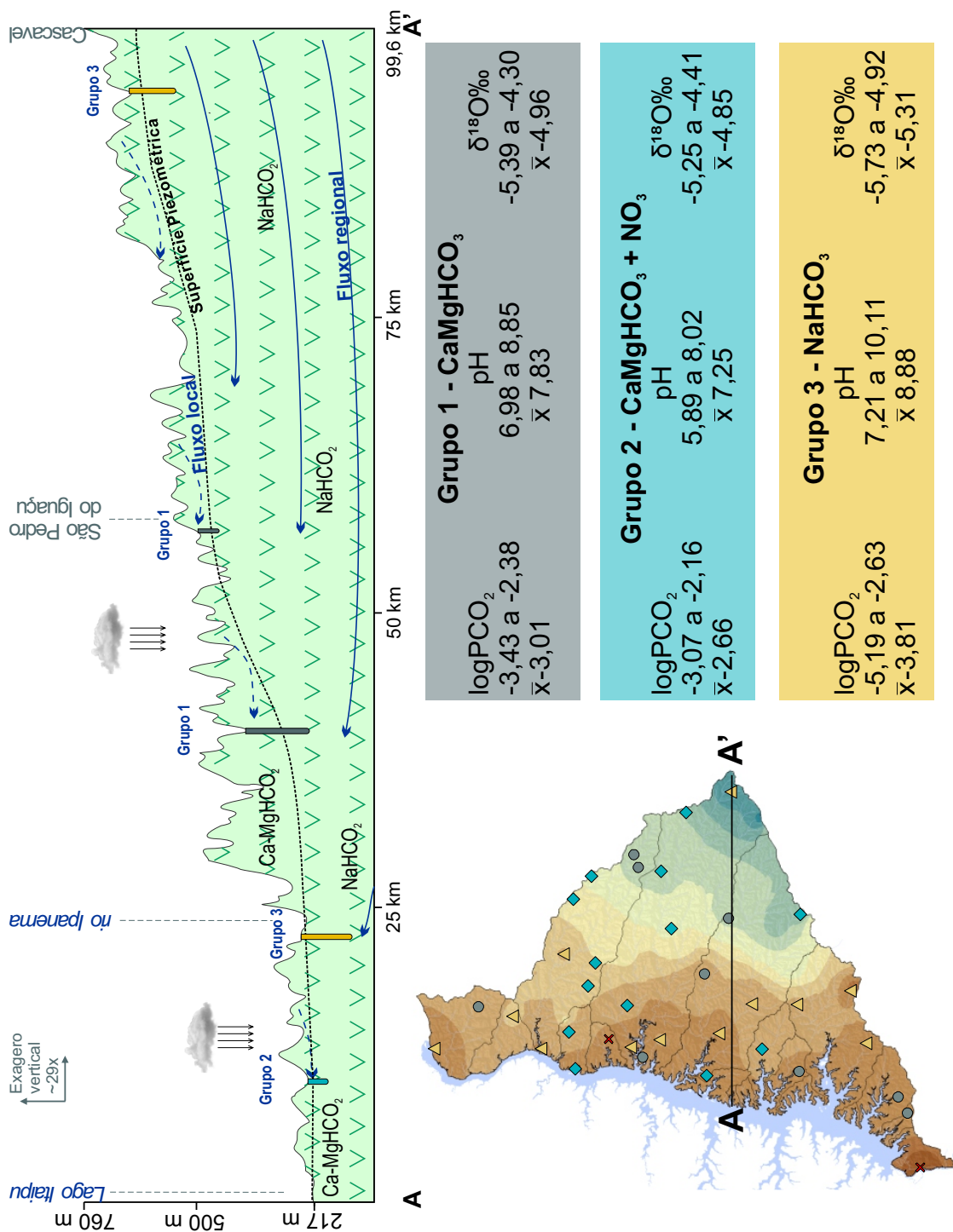


Obs: Sub-bacias da BP3. 1. Bela Vista; 2. Guabiroba; 3. Passo Chuê; 4. Taquapetinga; 5. Ocoí; 6. Itacorá; 7. São João; 8. São Vicente; 9. São Vicente Chico; 10. Moinho; 11. Dois Irmãos; 12. São Francisco Falso; 13. São Francisco Verdadeiro; 14. Branco; 15. São Luís; 16. Arroio Guaçu; 17. Aliança; 18. Tatuí.

Nas porções mais rasas do aquífero, verificou-se que ocorriam águas subterrâneas menos evoluídas, com tipologia $Ca-Mg-CO_3$, as quais foram enquadradas no grupo 2, definidas por um fluxo local raso, com recargas diretas pela chuva. Suas características demonstraram águas com pHs ácidos a levemente básicos (valores entre 5,89 a 8,02) que evoluíram em sistema aberto ($\log PCO_2 > -3$), com maior concentração de NO_3 , e uma assinatura isotópica mais enriquecida.

Nas regiões em que ocorreram os valores mais altos de $\log PCO_2$, estão associados às zonas mais rasas. Nesses locais, em que o CO_2 é próximo do CO_2 atmosférico com pressão de $10^{-3,5} bar$ (ou maiores), poderiam estar associados com decomposição de matéria orgânica (incluindo esgoto), ou causadas pelo influxo de águas subterrâneas com mais alto CO_2 . Isso explicaria as concentrações mais elevadas de NO_3 em conjunto com Cl , como indicativas das contaminações antrópicas.

Figura 4.15 – Perfil esquemático do modelo conceitual de fluxo, no sentido E-W. As flechas azuis pontilhadas representam o fluxo raso local; enquanto as contínuas, o fluxo profundo regional; e o tracejado preto, o limite hipotético entre os fluxos. Os quadros no canto direito, representam alguns dos principais parâmetros na distinção das fácies hidroquímicas. O mapa da BP3 do canto inferior direito indica a localização do perfil esquemático, as cores representativas das cotas potenciométricas estão definidas na Fig. 4.14.



Nesses locais, existe a possibilidade do isolamento sanitário desses poços tubulares não ter sido feito corretamente. Poços que não foram devidamente selados, estão sujeitos à infiltração de águas contaminadas, proveniente de despejos humanos (esgotos e fossas sanitárias), por dejetos animais (aviculturas, pecuária), utilização de fertilizantes a base de nitrato para agricultura entre outros. Outra possibilidade seria entradas de águas rasas em locais próximo da recarga. Desse modo, o fluxo descendente dessas águas, em ambas as situações, provocaria o aporte de contaminantes no aquífero, promovendo uma mistura com as águas subterrâneas.

As observações feitas em imagens de satélite pelo *Google Earth* complementam a análise, ao correlacionar a maior concentração de nitrato nos poços, próximos às maiores atividades antrópicas nos municípios e vilarejos. Uma análise detalhada de suas localizações, demonstra, de modo geral, que os poços estão localizados em cotas inferiores das áreas relacionadas com atividades antrópicas que estariam associadas às contaminações por nitrato (Figura 4.16).

Próximo à urbanização (SLZ02, SFV02, SFF01, SJV02), esses poços estariam sob influência das águas pluviais carregadas até o local, devido a impermeabilização do solo, por construções e vias asfaltadas. Isso explicaria, além da contaminação, as assinaturas isotópicas mais enriquecidas nesses poços, interpretadas como provenientes da chuva.

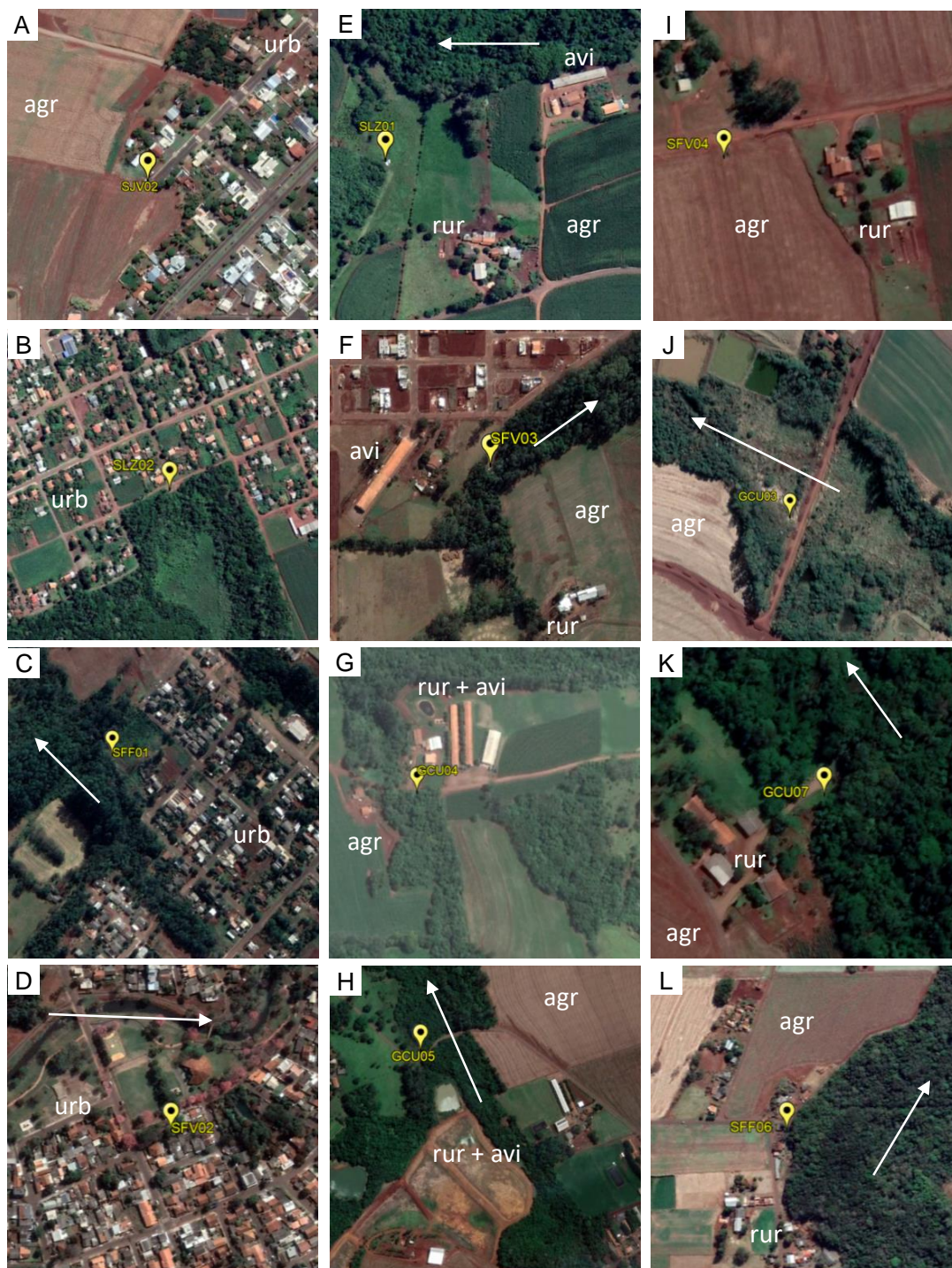
Na área rural, outras situações também desencadeariam a contaminação do aquífero, seja pela proximidade com sítios, com possível instalação de fossas sanitárias (SFV04, SFV06, ISO04, SFF0), ou por estarem em cotas inferiores de áreas de avicultura (granjas) (SLZ01, GCU04, GCU05, SFV03, SFF06) e de monoculturas (soja/miho) (GCU03, GCU07, SFV04, ISO04), ou ainda, próximo às drenagens com ligação do poço por águas superficiais possivelmente contaminadas (GCU03, GCU04, GCU05, GCU07, SFF06, SFV03).

As porções mais profundas do SASG na BP3 revelaram águas mais evoluídas quanto à hidrogeoquímica. Apresentaram-se mais sódicas, definidas como $Na-HCO_3$, pHs com tendência de serem mais alcalinos (7,21 a 10,11), com pressão parcial de CO_2 mais negativa ($\bar{X} = -3,81$), desenvolvida em sistema mais fechado, e com baixa influência antrópica, marcado pela baixa concentração de NO_3 . Na região mais a montante, o poço SFV03 próximo a Cascavel, representa o grupo 3 onde capta águas de origens mais profundas de fluxo regional, marcado pela pressão parcial de CO_2 mais negativo.

Gastmans et al. (2016) postulam que a evolução geoquímica das águas subterrâneas do SASG pode indicar interações rocha-água, com diferentes relações entre os principais cátions e ânions, e após longo tempo de residência, um aumento no STD será observado. Assim, a ocorrência do grupo 3, pode ter sua origem de processos de dissolução de minerais de Ca e Mg no basalto.

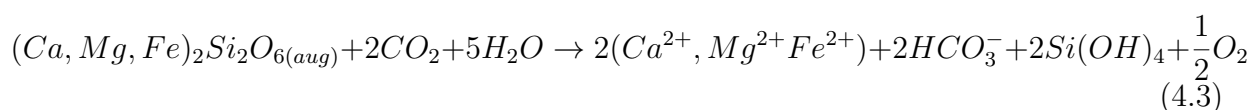
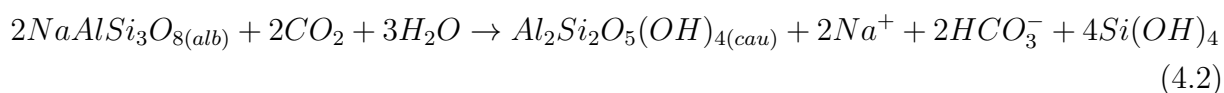
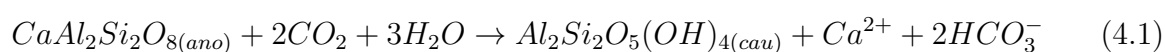
A dissolução de plagioclásio e piroxênio dos basaltos, na presença de CO_2 , leva à

Figura 4.16 – Imagens de satélites das localizações dos poços que correspondem ao Grupo 2. A a D) próximo à urbanização, com poços em cotas inferiores; E a L) poços em áreas rurais, próximos à granjas, agricultura, imóveis rurais e às drenagens.



Abreviações: agr= agricultura; urb= urbanização; avi= avicultura; rur= imóvel rural; setas indicam o sentido da drenagem. As imagens de satélite foram obtidas pelo programa Google Earth.

formação de caulinita e liberação de Ca , Na , Mg , Si e HCO_3 na solução, (Equações 4.1, 4.2 e 4.3). O intemperismo do basalto provoca um aumento nas concentrações de Ca , Na , HCO_3 e SiO_2 , até a água atingir a saturação da calcita. Nesse momento, a concentração de Ca é mais alta do que de Na e, conseqüentemente, ocorre a precipitação da calcita com redução de Ca e aumento de Na . A dissolução de minerais com consumo contínuo da CO_2 atmosférico em sistema aberto, é evidenciado por valores calculados da pressão parcial de CO_2 $>-3,0$, que controla o aumento constante da alcalinidade (GASTMANS et al., 2016). Esta reação aumenta as concentrações de Na^+ e HCO_3^- , consome $CO_{2(aq)}$ e, portanto, diminui a pressão parcial de CO_2 e aumenta o pH (SRACEK; HIRATA, 2002).



[Onde: *ano* = anortita; *cau* = caulinita; *alb* = albita; *aug* = augita]

A hipótese de mistura de aquíferos sotopostos que permitiriam a ascensão de águas do tipo bicarbonatadas sódicas, foi desconsiderada nesse trabalho para os grupos 1 a 3. Diversos autores associaram, com base na hidrogeoquímica, que a tipologia de águas $Na-HCO_3$ nas águas do SASG seria proveniente de uma mistura de aquíferos mais profundos como o SAG (ATHAYDE et al., 2014; BITTENCOURT et al., 2003; GASTMANS et al., 2010; GASTMANS et al., 2016; GASTMANS et al., 2017b; MANASSES et al., 2011; HIRATA et al., ; REGINATO, 2009; SRACEK; HIRATA, 2002). Entretanto, como os poços BRA01 e PAR01 não foram incluídos nas análises, a hipótese de mistura de aquífero não foi totalmente descartada.

A análise regional da assinatura isotópica do SAG apresenta variações entre a porção confinada e as áreas de recarga. De acordo com a compilação de trabalhos gerados por Gastmans et al. (2021), as águas mais enriquecidas do SAG, de composição isotópica próxima à precipitação atual, $\delta^{18}O$ -6,8 a -5,7‰ foram observadas nas proximidades das áreas de recarga (nas faixas de afloramentos no estado do Mato Grosso do Sul), enquanto as mais empobrecidas nas porções confinadas, como apresentado no estado de São Paulo, com $\delta^{18}O$ entre -9,8 e -8,1‰. Entretanto, até na áreas de recarga, em que o aquífero estaria

com assinatura isotópica mais próximo das águas da chuva, e seus valores (do estado de MS) ainda estariam mais depletados que os valores apresentados na BP3.

Embora o estado do Paraná não possua estudos da composição isotópica do SASG, foi possível confrontar os valores, com trabalhos de caracterização isotópica do SAG no estado, que apresentaram valores mais depletados do que os encontrados no trabalho, contrapondo a hipótese de mistura. A tese de doutorado de Roberto Kirchheim (comunicação pessoal), apresentou no estado do Paraná, valores mais empobrecidos dos isótopos estáveis de O (média de $-6,75\text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$). Na região de Foz de Iguaçu, foram observados valores ainda mais depletados para o SAG, abaixo de -7‰ para $\delta^{18}\text{O}$. Outro trabalho no SAG em Foz do Iguaçu, apresentou valores de $\delta^{18}\text{O}$ de $-6,18\text{‰}$ ainda que, relativamente mais enriquecida, apresenta-se mais empobrecido que os valores da composição isotópica do SASG para a região (ARAVENA, 2008).

A comparação da assinatura isotópica do SASG nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, apresentou valores dentro da faixa de resultados do SASG na BP3. No Rio Grande do Sul, variação $\delta^{18}\text{O}$ entre $-5,7$ e $-4,2\text{‰}$ (NANNI et al., 2013), e no nordeste do estado, entre $-9,02$ e $-5,06\text{‰}$ (BORTOLIN et al., 2020). Nos arcos estruturais de Rio Grande-Assunção, os resultados obtidos foram de $-6,52$ a $-4,86\text{‰}$ (GASTMANS et al., 2017b), e no estado de São Paulo, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variaram de $-8,9$ a $-5,7\text{‰}$, sendo os valores mais negativos similares aos observados na zona confinada do SAG (GASTMANS et al., 2016). Com isso reforça-se que as águas subterrâneas dos poços analisados na BP3, não estariam sob influência de aquíferos mais profundos como o do SAG, e sim, sob um processo natural de evolução hidroquímica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A compreensão dos movimentos das águas subterrâneas do SASG na BP3 foi executada com a combinação de técnicas relacionadas à análise climática local, aos isótopos estáveis de O e H, hidroquímica e hidrodinâmica, que possibilitaram confirmar as hipóteses apresentadas no trabalho.

Os padrões climáticos estabelecidos com dados de radiação de ondas longas de satélite (OLR), isótopos estáveis e dados meteorológicos locais, indicaram os períodos mais propícios para a recarga no sistema aquífero na BP3. A caracterização climática da área, relacionada as maiores atividades convectivas no Brasil, em conjunto com a assinatura isotópica da chuva, revelam que uma maior contribuição das chuvas estão associadas aos valores isotópicos de $\delta^{18}O$ e δ^2H mais depletados.

Assim, foi identificado dois regimes climáticos na região. No fim da primavera até o verão, a ZCAS traz águas provenientes da bacia amazônica até a região Sul do país. As fortes chuvas provocam a depleção dos isótopos, com o efeito quantidade. No outono e inverno, sem a ocorrência da ZCAS, o fluxo de umidade na área é originado pelo Oceano Atlântico, que resulta em chuvas convectivas em atmosfera relativamente mais seca, com composição isotópica mais enriquecida. Chuvas de maio, com valores mais negativos, estariam relacionadas à massa Polar da Antártica.

A técnica dos traçadores naturais (os isótopos ambientais de ^{18}O e 2H), forneceram de forma combinada com a hidroquímica, importantes informações sobre os diferentes padrões de circulação das águas. Além disso, a integração de ferramentas distintas auxiliou na interpretação das interferências antrópicas no sistema.

As águas superficiais do rio Lopeí apresentam efeito altitude mesmo em pouca variação das cotas altimétricas. Os valores de *d-excess* apresentam no verão valores mais reduzidos, relacionados à evaporação. Quanto aos isótopos de O e H, seus valores são similares às das águas subterrâneas, com médias próximas que indicam uma conectividade entre os diferentes sistemas.

A análise multi-parâmetros das águas subterrâneas, gerou um modelo conceitual dos principais padrões de fluxo do aquífero SASG na BP3, com distinção das águas em fácies hidroquímicas. Dois grupos (Grupo 2 e 3) apresentam valores opostos em uma série de análises, enquanto o Grupo 1 define valores intermediários e indica mistura entre os diferentes fluxos. O Grupo 2, de tipologia *Ca-Mg-HCO₃* com *NO₃*, representa águas de fluxo raso, com recargas diretas pela chuva com forte influência antrópica, identificadas por pHs mais ácidos, maior concentração de nitrato e assinatura isotópica mais enriquecida. O Grupo 3, do tipo *Na-HCO₃*, são definidas como águas de fluxo regional, com características de águas mais evoluídas hidroquimicamente e assinatura isotópica com os valores mais

depletados.

As variações espaço-temporais da composição isotópica na BP3, não é fortemente evidenciada entre os quatro períodos de observação. Espacialmente, entretanto, nota-se que a porção sul da área tem maior aporte de fluxo regional, com águas mais depletadas isotopicamente, enquanto que a porção norte, e próximo ao lago Itaipu apresentam um maior aporte do fluxo local, com valores mais enriquecidos de $\delta^{18}O$ e δ^2H .

O presente trabalho atingiu os objetivos propostos para a realização da dissertação. Entretanto, devido à pandemia do Covid-19, algumas etapas de trabalho tiveram que ser suspensas e com isso, ideias para adicionar ao trabalho não foram implementadas. Recomenda-se como parte complementar, dar continuidades nas amostragens das águas de chuva, água superficial e subterrânea. Análises adicionais de isótopos ambientais e hidroquímica podem aprimorar os resultados já apresentados e definir um modelo conceitual mais robusto.

Sugere-se também, a datação das águas subterrâneas. Avaliar as idades das águas subterrâneas são determinantes para conferir dinâmicas de circulação, cenários de disponibilidades hídricas e definir critérios para a gestão dos recursos hídricos. No tocante ao trabalho, poderia ser comprovada a evolução hidroquímica das águas do SASG ou, embora desconsiderado nesse trabalho, identificar se existem poços com mistura do SAG.

Referências

- ABOUBAKER, M.; JALLUDIN, M.; RAZACK, M. Hydrochemistry of a complex volcano-sedimentary aquifer using major ions and environmental isotopes data: Dalha basalts aquifer, southwest of Republic of Djibouti. *Environmental Earth Sciences*, v. 70, n. 7, p. 3335–3349, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12665-013-2398-8>>.
- AGGARWAL, P. K.; ROMATSCHKE, U.; ARAGUAS-ARAGUAS, L.; BELACHEW, D.; LONGSTAFFE, F. J.; BERG, P.; SCHUMACHER, C.; FUNK, A. Proportions of convective and stratiform precipitation revealed in water isotope ratios. *Nature Geoscience*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 8, p. 624–629, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1038/ngeo2739>>.
- ALEMAYEHU, T.; LEIS, A.; EISENHAUER, A.; DIETZEL, M. Multi-proxy approach (2H/H, 18O/16O, 13C/12C and 87Sr/86Sr) for the evolution of carbonate-rich groundwater in basalt dominated aquifer of Axum area, northern Ethiopia. *Chemie der Erde*, Elsevier GmbH., v. 71, n. 2, p. 177–187, 2011. ISSN 00092819. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2011.02.007>>.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. d. M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013. Disponível em: <<http://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>>.
- ANA. Agência Nacional de Águas. *HIDROWEB - Séries Históricas de Estações*. 2018. Disponível em: <<http://www.snirh.gov.br/hidroweb/serieshistoricas>>. Acesso em: 20 abr. 2020.
- ARAVENA, R. *Informe Final de Isotópia del Sistema Acuífero Guarani Informe Técnico -Consórcio Guarani*. Montevideo, 2008.
- ATHAYDE, G. B.; MÜLLER-ATHAYDE, C.; Rosa Filho, E. F.; LICHT, O. A. B. Contribuição ao estudo da conectividade entre os Sistemas Aquíferos Serra Geral (SASG) e Guarani (SAG) no Estado do Paraná, Brasil. *Boletim Paranaense de Geociências*, v. 71, n. 1, p. 36–45, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.5380/geo.v71i0.31790>>.
- ATHAYDE, G. B.; MÜLLER-ATHAYDE, C. d. V. Hidrogeologia do Sistema Aquífero Serra Geral no Estado do Paraná. *Águas Subterrâneas*, v. 29, n. 3, p. 315–333, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.14295/ras.v29i3.28406>>.
- ATHAYDE, G. B.; MÜLLER-ATHAYDE, C. d. V.; ROSA FILHO, E. F. Compartimentação hidroestrutural e aptidões químicas do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 42, n. SUPPL.1, p. 167–185, 2012.
- ATHAYDE, G. B.; MÜLLER, C. D. V.; FRANCISCO, E.; CHEMAS, E.; Rosa Filho, E. F. da; HINDI, E. C. Estudos sobre os tipos das águas do Aquífero Serra Geral, no município de Marechal Cândido Rondon, PR. *Águas Subterrâneas*, v. 21, n. 1, p. 111–122, 2007.

BARBOSA, N. d. S.; BARBOSA, N. d. S.; SALLES, L. d. Q. Métodos de avaliação de isótopos estáveis (δ^2H e $\delta^{18}O$) na hidrologia: uma revisão. *Terrae Didactica*, v. 14, n. 2, p. 157–172, jun 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.20396/td.v14i2.8649972>>.

BERTRAND, G.; CELLE-JEANTON, H.; HUNEAU, F.; LOOCK, S.; RENAC, C. Identification of different groundwater flowpaths within volcanic aquifers using natural tracers for the evaluation of the influence of lava flows morphology (Argnat basin, Chaîne des Puys, France). *Journal of Hydrology*, Elsevier B.V., v. 391, n. 3-4, p. 223–234, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.07.021>>.

BITTENCOURT, A. V. L. *Sólidos Hidrotransportados na bacia hidrográfica do rio Ivaí: Aplicação de balanços hidrogeoquímicos na compreensão da evolução dos processos da dinâmica externa*. 201 p. Tese (Tese de doutorado) — Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1978.

BITTENCOURT, A. V. L.; Rosa Filho, E. F.; HINDI, E. C.; Buchmann Filho, A. C. A influência dos basaltos e de misturas com águas de aquíferos sotopostos nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral na bacia do rio Piquiri, Paraná – BR. *Águas Subterrâneas*, v. 1, n. 17, p. 67–76, 2003. Disponível em: <<http://doi.org/10.14295/ras.v17i1.1313>>.

BORTOLIN, T. A. *Padrões hidroquímicos e isotópicos do sistema aquífero serra geral do Município de Carlos Barbosa, região nordeste do estado do Rio Grande do Sul*. 116 p. Tese (Mestrado em Engenharia) — Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/98154>>.

BORTOLIN, T. A.; ANTONIO, P.; REGINATO, R.; FRANCIÉLE, . .; CARLOS, S.; ATHAYDE, G. B.; MARCOS, . .; LEÃO, I.; LUIS, . .; MANCINI, H.; SCHNEIDER, V. E. Seasonal variations of the isotopic ratios for oxygen and deuterium in the groundwater of the Serra Geral Aquifer System in the northeast region of the state of Rio Grande do Sul, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v. 79, p. 507, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s12665-020-09247-1>>.

BOWEN, G. J. *The online isotopes in precipitation calculator, version OIPC3.1 (4/2017)*. 2017. Disponível em: <<http://www.waterisotopes.org>>. Acesso em: 16 mai. 2021.

BOWEN, G. J.; REVENAUGH, J. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. *Water Resources Research*, American Geophysical Union, v. 39, n. 10, p. 1299, oct 2003. ISSN 00431397. Disponível em: <<http://doi.org/10.1029/2003WR002086>>.

BOWEN, G. J.; WASSENAAR, L. I.; HOBSON, K. A. Global application of stable hydrogen and oxygen isotopes to wildlife forensics. *Oecologia*, Springer, v. 143, n. 3, p. 337–348, apr 2005. ISSN 00298549. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00442-004-1813-y>>.

BROWN, K. B.; MCINTOSH, J. C.; RADEMACHER, L. K.; LOHSE, K. A. Impacts of agricultural irrigation recharge on groundwater quality in a basalt aquifer system (Washington, USA): a multi-tracer approach. *Hydrogeology Journal*, Springer, v. 19, n. 5, p. 1039–1051, aug 2011. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s10040-011-0736-z>>.

- BUCHMANN FILHO, A. C.; Rosa Filho, E. F. da; HINDI, E. C.; BITTENCOURT, A. V.; NADAL, C. A.; FERREIRA, F. J. F. Aspectos da química da água subterrânea da Formação Serra Geral no âmbito da bacia hidrográfica do rio Piquiri – PR. In: *XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. Florianópolis: Águas Subterrâneas, 2002. p. 1–17.
- CALLEGARI-JACQUES, S. M. *Bioestatística: princípios e aplicações*. Porto Alegre: [s.n.], 2003. 255 p. ISBN 978-85-363-0092-4.
- CARVALHO, S. M.; STIPP, N. A. F. Contribuição ao estudo do balanço hídrico no estado do Paraná: uma proposta de classificação qualitativa. *GEOGRAFIA (Londrina)*, v. 13, n. 1, p. 57–72, 2004.
- CHANG, H. K.; GONÇALVES, R. D.; AGGARWAL, P. K.; STRADIOTO, M. R.; HESPANHOL, E. C.; STURCHIO, N. C.; ROMATSCHKE, U.; ARAGUAS, L. J. Groundwater isotope ratios reflect convective and stratiform (pale)precipitation fractions in Brazil. *Journal of Hydrology*, Elsevier B.V., v. 585, n. 124801, p. 1–9, 2020. ISSN 00221694. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124801>>.
- CLARK, I.; FRITZ, P. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1997. 328 p. ISBN 1-56670-249-6.
- COOK, P. G.; HERCZEG, A. L. *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Springer Science & Business Media, 2000. ISBN 978-1-4615-4557-6. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6>>.
- COPLEN, T. B.; HERCZEG, A. L.; BARNES, C. Isotope Engineering—Using Stable Isotopes of the Water Molecule to Solve Practical Problems. In: *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer US, 2000. p. 79–110. Disponível em: <http://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6_3>.
- CPRM. *Serviço Geológico do Brasil. Atlas Pluviométrico do Brasil: Mapa de Isoietas de precipitações médias trimestrais*. 2011. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique///Mapas-e-Publicacoes/Atlas-Pluviometrico-do-Brasil-1351.html>>. Acesso em: 02 jul. 2021.
- CPRM; MINEROPAR. *Serviço Geológico do Brasil e Minerais do Paraná. Geologia e Recursos minerais do Sudoeste do Estado do Paraná. Texto explicativo dos mapas geológico e de recursos minerais, escala 1:200.000 [Wildner, Brito Licht, Arioli - Coord.]*. Curitiba, PR, 2006. 95 p.
- CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, v. 133, n. 3465, p. 1702–1703, 1961. Disponível em: <<http://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>>.
- CRAIG, H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, v. 133, n. 3467, p. 1833–1834, 1961. Disponível em: <<http://doi.org/10.1126/science.133.3467.1833>>.
- CRAIG, H.; GORDON, L. I.; HORIBE, Y. Isotopic exchange effects in the evaporation of water: 1. Low-temperature experimental results. *Journal of Geophysical Research*, Wiley Online Library, v. 68, n. 17, p. 5079–5087, 1963. Disponível em: <<http://doi.org/10.1029/JZ068i017p05079>>.

- DAFNY, E.; BURG, A.; GVIRTZMAN, H. Deduction of groundwater flow regime in a basaltic aquifer using geochemical and isotopic data: The Golan Heights, Israel case study. *Journal of Hydrology*, v. 330, n. 3-4, p. 506–524, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.04.002>>.
- DAFNY, E.; GVIRTZMAN, H.; BURG, A.; FLEISCHER, L. The hydrogeology of the Golan basalt aquifer, Israel. *Israel Journal of Earth Sciences*, v. 52, n. 3-4, p. 139–153, 2003. ISSN 00212164. Disponível em: <<http://doi.org/10.1560/MXXA-CPJB-8LJ9-R7FM>>.
- DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, v. 16, n. 4, p. 436–468, 1964. Disponível em: <<http://doi.org/10.3402/tellusa.v16i4.8993>>.
- DUNN, O. J. Multiple Comparisons Using Rank Sums. *Technometrics*, v. 6, n. 3, p. 241–252, 1964. Disponível em: <<http://doi.org/10.1080/00401706.1964.10490181>>.
- EDMUNDS, W. M.; CARRILLO-RIVERA, J. J.; CARDONA, A. Geochemical evolution of groundwater beneath Mexico City. *Journal of Hydrology*, v. 258, n. 1-4, p. 1–24, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00461-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00461-9)>.
- EMBRAPA. *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Súmula da 10^a reunião Técnica de Levantamento de Solos*. Rio de Janeiro, RJ, 1979. 83 p.
- EMBRAPA. *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mapa de Solos do Estado do Paraná, escala 1:250.000: legenda / [Silvio Barge Bhering et al.]*. Rio de Janeiro, RJ, 2007. 75 p.
- FERNANDES, A. J.; MALDANER, C.; WAHNFRIED, I.; FERREIRA, L. M. R.; PRESSINOTTI, M. M. N.; VARNIER, C.; IRITANI, M. A.; HIRATA, R. Modelo Conceitual Preliminar de circulação de água subterrânea no Aquífero Serra Geral, Ribeirão Preto, SP. In: *Anais do XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. Curitiba: Águas Subterrâneas, 2006. p. 16.
- FRAGA, C. G. *Introdução ao Zoneamento do Sistema Aquífero Serra Geral no Estado do Paraná*. 125 p. Tese (Mestrado em Geologia Geral e de Aplicação) — Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
- FREITAS, M. A. de. *Hidrogeoquímica e isotopia de águas com alta salinidade do Sistema Aquífero Serra Geral na região do Alto Rio Uruguai, Brasil*. 195 p. Tese (Doutorado em Geociências) — Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/150915/001009735.pdf?sequence=1>>.
- FROELICH, K.; GIBSON, J.; AGGARWAL, P. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance. In: *IAEA-CSP-13/P*. [S.l.]: International Atomic Energy Agency (IAEA), 2002. p. 23.
- GASTMANS, D.; CHANG, H. K.; HUTCHEON, I. Stable isotopes (2H, 18O and 13C) in groundwaters from the northwestern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil). *Hydrogeology Journal 2010 18:6*, Springer, v. 18, n. 6, p. 1497–1513, jun 2010. ISSN 1435-0157. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s10040-010-0612-2>>.

GASTMANS, D.; GARPELLI, L. N.; SANTOS, V. dos; LIMA, C. de; QUAGGIO, C. S.; SANTAROSA, L. V.; KIRCHHEIM, R. E. Contribuição dos Isótopos Estáveis da Água (H e O) no Conhecimento dos Aquíferos Brasileiros: Estado da Arte e Perspectivas Futuras. *Derbyana*, v. 42, n. e734, 2021. Disponível em: <<http://doi.org/10.14295/derb.v42.734>>.

GASTMANS, D.; HUTCHEON, I.; MENEGÁRIO, A. A.; CHANG, H. K. Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil). *Journal of Hydrology*, v. 535, p. 598–611, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.02.016>>.

GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A. A.; HUTCHEON, I. Stable isotopes, carbon-14 and hydrochemical composition from a basaltic aquifer in São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v. 76, n. 4, 2017a. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s12665-017-6468-1>>.

GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A. A.; MOURA, C. C. Hidrogeoquímica das Águas Subterrâneas do Aquífero Serra Geral na Porção Centro Sul do Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, v. 27, n. 3, p. 27–44, 2013. Disponível em: <<http://doi.org/10.14295/ras.v27i3.27391>>.

GASTMANS, D.; MIRA, A.; KIRCHHEIM, R.; VIVES, L.; RODRÍGUEZ, L.; VEROSLAVSKY, G. Hypothesis of Groundwater Flow through Geological Structures in Guarani Aquifer System (GAS) using Chemical and Isotopic Data. *Procedia Earth and Planetary Science*, v. 17, p. 136–139, 2017b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.030>>.

GIAMPÁ, C. E. Q.; SOUZA, J. C. de. Potencial Aqu[ifero dos Basaltos da Formação Serra Geral no estado de São Paulo. In: *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. [S.l.]: Águas Subterrâneas, 1982. p. 3–15.

GONFIANTINI, R.; FRÖHLICH, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; ROZANSKI, K. Isotopes in Groundwater Hydrology. In: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. [s.n.], 1998. cap. 7, p. 203–246. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/B978-0-444-81546-0.50014-8>>.

GRÖNING, M.; LUTZ, H. O. O.; ROLLER-LUTZ, Z.; KRALIK, M.; GOURCY, L.; PÖLTENSTEIN, L. A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for $\delta^{18}O$ and δ^2H analysis of cumulative precipitation samples. *Journal of Hydrology*, Elsevier, v. 448-449, p. 195–200, jul 2012. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.04.041>>.

HEDDINGHAUS, T. R.; KRUEGER, A. F. Annual and interannual variations in outgoing longwave radiation over the tropics. *Monthly Weather Review*, American Meteorological Society, Boston MA, USA, v. 109, n. 6, p. 1208 – 1218, 1981.

HINDI, E. C. *Hidroquímica e Hidrotermalismo do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Paraná*. 153 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental) — Dpto. de Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HIRATA, R.; GESICKI, A.; SRACEK, O.; BERTOLO, R.; GIANNINI, P. C.; ARAVENA, R. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.JSAMES.2011.03.006>>.

- HOEFS, J. *Stable Isotope Geochemistry*. 8. ed. Berlin: Springer International Publishing, 2018. v. 43. 662 p. ISBN 978-3-319-78527-1. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/978-3-319-78527-1>>.
- IAEA; USGS. *International Atomic Energy Agency; United States Geological Survey. LIMS for Lasers 2015: Laboratory Information Management System for Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Water Samples by Laser Spectrometry User Manual (Revision v 2.1.1 LIMS for Lasers v10.092)*. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/rcm.7372>>.
- IBGE. *Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico 2010*. 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/sociais/populacao/9662-censo-demografico-2010.html?=&t=microda>>. Acesso em: 15 mai. 2018.
- INMET. *Instituto Nacional de Meteorologia: Sistema de Suporte à Decisão Agropecuária - Balanço Hídrico*. s.a. Disponível em: <<http://sisdagro.inmet.gov.br/sisdagro/app/balancoHidrico>>. Acesso em: 20 out. 2020.
- ITAIPU BINACIONAL. *Reservatório*. 2010. Disponível em: <<http://www.itaipu.gov.br/energia/reservatorio>>. Acesso em: 01 jun. 2020.
- ITAIPU BINACIONAL. *Rio Paraná*. 2010. Disponível em: <<http://www.itaipu.gov.br/energia/rio-parana>>. Acesso em: 01 jun. 2020.
- JASECHKO, S. Global isotope hydrogeology - Review. *Reviews of Geophysics*, American Geophysical Union, v. 57, p. 835–965, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.1029/2018RG000627>>.
- JASECHKO, S.; TAYLOR, R. G. Intensive rainfall recharges tropical groundwaters. *Environmental Research Letters*, Institute of Physics Publishing, v. 10, n. 12, p. 124015, dec 2015. ISSN 17489326. Disponível em: <<http://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124015>>.
- KALNAY, E.; KANAMITSU, M.; KISTLER, R.; COLLINS, W.; DEAVEN, D.; GANDIN, L.; IREDELL, M.; SAHA, S.; WHITE, G.; WOOLLEN, J. et al. The ncep/ncar 40-year reanalysis project. *Bulletin of the American Meteorological Society*, American Meteorological Society, v. 77, n. 3, p. 437–472, 1996. Disponível em: <[http://doi.org/10.1175/1520-0477\(1996\)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2](http://doi.org/10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2)>.
- KONG, Y.; PANG, Z. A positive altitude gradient of isotopes in the precipitation over the Tianshan Mountains: Effects of moisture recycling and sub-cloud evaporation. *Journal of Hydrology*, Elsevier B.V., v. 542, p. 222–230, nov 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.09.007>>.
- KRUSKAL, W. H.; WALLIS, W. A. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. *Journal of the American Statistical Association*, v. 47, n. 260, p. 583–621, 1952. Disponível em: <<http://doi.org/10.1080/01621459.1952.10483441>>.
- LANGMUIR, D. *Aqueous environmental geochemistry / Donald Langmuir*. New Jersey: [s.n.], 1997. 602 p. ISBN 0-02-367412-1. Disponível em: <<https://ezp.lib.unimelb.edu.au/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=catalog00006a&AN=melb.b2238091&s>>.
- LARSON, K. R.; KELLER, C. K.; LARSON, P. B.; ALLEN-KING, R. M. Water Resource Implications of ^{18}O and ^2H distributions in a Basalt Aquifer System. *Groundwater*, v. 38, n. 6, p. 947–953, 2000.

- LASTORIA, G.; SINELLI, O.; CHANG, H. K.; HUTCHEON, I.; Paranhos Filho, A. C.; GASTMANS, D. Hidrogeologia da Formação Serra Geral no estado de Mato Grosso do Sul. *Águas Subterrâneas*, v. 20, n. 1, p. 139–150, 2006. Disponível em: <<http://doi.org/10.14295/ras.v20i1.9727>>.
- LICHT, O. A. B. A revised chemo-chrono-stratigraphic 4-D model for the extrusive rocks of the Paraná Igneous Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Elsevier, v. 355, p. 32–54, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.12.003>>.
- LICHT, O. A. B.; ARIOLI, E. E. *Mapa Geológico do Grupo Serra Geral no Estado do Paraná - Nota Explicativa*. Curitiba, PR, 2018. 316 p.
- LICHT, O. A. B.; LIMA, E. F. d. A associação dos gaps de Si-Zr-Ti-P na subdivisão das rochas da Província Ígnea do Paraná. In: *Anais do XLVII Congresso Brasileiro de Geologia*. Salvador, BA: Sociedade Brasileira de Geologia, 2014.
- LICHT, O. A. B.; LIMA, E. F. d. Estratigrafia das rochas básicas e intermediárias da porção central da Província Ígnea do Paraná - geoquímica, morfologia dos derrames e texturas. In: *Anais do XLVII Congresso Brasileiro de Geologia*. Salvador, BA: Sociedade Brasileira de Geologia, 2014.
- LOCSEY, K. L.; COX, M. E. Statistical and hydrochemical methods to compare basalt- and basement rock-hosted groundwaters: Atherton Tablelands, north-eastern Australia. *Environmental Geology*, v. 43, n. 6, p. 698–713, 2003. ISSN 09430105. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s00254-002-0667-z>>.
- MANASSES, F.; ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C.; BITTENCOURT, A. V. L. Estudo hidrogeológico da Formação Serra Geral na região sudoeste do estado do Paraná. *Boletim Paranaense de Geociências*, v. 64, n. 64-65, p. 59–67, 2011. Disponível em: <<http://doi.org/10.5380/geo.v65i0.13558>>.
- MANASSES, F.; ROSA FILHO, E. F. da; BITTENCOURT, A. V. L. Estudo Hidrogeoquímico da Formação Serra Geral na região Sudoeste do estado do Paraná. *Águas Subterrâneas*, v. 21, n. 2, p. 49–58, 2007.
- MARCHINA, C.; ZUECCO, G.; CHIOGNA, G.; BIANCHINI, G.; CARTURAN, L.; COMITI, F.; ENGEL, M.; NATALI, C.; BORGA, M.; PENNA, D. Alternative methods to determine the $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ relationship: An application to different water types. *Journal of Hydrology*, Elsevier B.V., v. 587, aug 2020. ISSN 00221694. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124951>>.
- MARQUES, L. S.; ERNESTO. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. In: *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. [S.l.: s.n.], 2004. cap. XV, p. 245–263.
- MELATI, M. D.; FAN, F. M.; ATHAYDE, G. B. Estudo das interações entre as águas superficiais e subterrâneas na bacia do Paraná utilizando modelagem hidrológica e separação do escoamento de base. In: Associação Brasileira de Recursos Hídricos (Ed.). *Anais do XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*. Florianópolis: [s.n.], 2017. p. 1–8.
- MILANI, E. J.; MELO, J. H. G. D.; SOUZA, P. A. D.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 15, n. 2, p. 265–287, 2007.

- MINARDI, P. S. P.; VELÁSQUEZ, L.; BOMTEMPO, V. L.; COTA, S.; RODRIGUES, P. Técnicas Isotópicas Aplicadas em Estudos Hidrogeológicos no Município de Araguari, MG. In: *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. [S.l.: s.n.], 2008. p. 1–11.
- MINEROPAR; UFPR. *Minerais do Paraná; Universidade Federal do Paraná. Atlas Geomorfológico Do Estado Do Paraná - Escala base 1:250.000, modelos reduzidos 1:500.000 [Coord. Oka-Fiori, C. & Santos, L.J.C.]*. Curitiba: [s.n.], 2006. 63 p. Disponível em: <<http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00298818/document>>.
- MOOK, W. G. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications - Volume I*. [S.l.]: International Atomic Energy Agency, IAEA and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, UNESCO, 2000. v. 1. 1–164 p.
- NANNI, A. S.; ROISENBERG, A.; HOLLANDA HELENA BEZERRA MAIA, M.; MARIMON, P. C.; VIERO, A. P.; SCHEIBE, L. F. Fluoride in the Serra Geral Aquifer System: Source Evaluation Using Stable Isotopes and Principal Component Analysis. *Journal of Geological Research*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2013, 2013. Disponível em: <<http://doi.org/10.1155/2013/309638>>.
- NASA; METI; AIST; Japan Spacesystems. *ASTER Global Digital Elevation Model. 2009, distributed by NASA EOSDIS Land Processes DAAC*. 2009. Disponível em: <<http://lpdaac.usgs.gov/products/astgtmv002/{\#}citac>>. Acesso em: 06 mar. 2020.
- NERY, G. G.; MACARI, R. Estudo do Comportamento da Perfilação Ótica e Geofísica na Formação Serra Geral. In: *Anais XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. [S.l.: s.n.], 2006. p. 1–20.
- NITSCHKE, P. R.; CARAMORI, P. H.; RICCE, W. d. S.; PINTO, L. F. D. *Atlas Climático do Estado do Paraná*. Londrina, PR: [s.n.], 2019. Disponível em: <<http://www.idrparana.pr.gov.br/Pagina/Atlas-Climatico>>.
- PAIVA, M. L. de. *Sistemas Aquíferos Serra Geral e Guarani: relação com a oceanografia*. 77 p. Tese (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) — Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014. Disponível em: <<http://sistemas.furg.br/sistemas/sab/arquivos/btdtd/0000011375.pdf>>.
- PALMEX. *Palmex Rain Sampler RS1*. 2019. Disponível em: <<http://www.rainsampler.com/portfolio-page/rain-sampler-rs1/>>.
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. *User's guide to Phreeqc (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Denver, Colorado: U.S. Geological Survey, 1999. 312 p. Disponível em: <<http://doi.org/10.3133/tm6A43>>.
- PEATE, D. W.; HAWKESWORTH, C. J.; MANTOVANI, M. S. M. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Buletin of Volcanology*, v. 55, p. 119–139, 1992.
- PEEL, M. C.; FINLAYSON, B.; MCMAHON, T. A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions, European Geosciences Union*, v. 4, n. 2, p. 439–473, 2007. Disponível em: <<http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00298818/document>>.

PORTELA FILHO, C. V.; FERREIRA, F. J. F.; Rosa Filho, E. F.; ROSTIROLLA, S. P. Compartimentação magnética-estrutural do Sistema Aquífero Serra Geral e sua conectividade com o Sistema Aquífero Guarani na região central do Arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 35, n. 3, p. 369–381, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.25249/0375-7536.2005353369381>>.

PUTMAN, A. L.; FIORELLA, R. P.; BOWEN, G. J.; CAI, Z. A Global Perspective on Local Meteoric Water Lines: Meta-analytic insight into Fundamental Controls and Practical Constraints. *Water Resources Research*, Blackwell Publishing Ltd, v. 55, n. 8, p. 6896–6910, 2019. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2019WR025181>>.

QUAGGIO, C. S.; GASTMANS, D.; KIRCHHEIM, R.; BATISTA, L. V. Variações na composição das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral em território brasileiro e sua relação com anomalias hidrogeoquímicas. *Águas Subterrâneas*, v. 32, n. 3, p. 283–294, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.14295/ras.v32i3.29085>>.

REBOUÇAS, A. d. C. Potencialidade hidrogeológicas dos Basaltos da Bacia Sedimentar do Paraná, no Brasil. In: *Anais do XXX Congresso Brasileiro de Geologia*. Recife, PE: [s.n.], 1978. v. 6, p. 2963–2978.

REGINATO, P. A. R. As águas subterrâneas associadas aos aquíferos da Formação Serra Geral e sua caracterização hidroquímica. In: *Anais do Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo*. São Paulo: ABAS, 2009. p. 11. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22010/14371>>.

REGINATO, P. A. R.; FINOTTI, A. R.; MICHELON, C. Comportamento hidrogeológico de poços tubulares associados às estruturas primárias das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. In: *Anais do I Simpósio de Hidrogeologia do Sul-Sudeste*. Gramado: Águas Subterrâneas, 2007. p. 1–9.

ROCHA, A. S. da; BADE, M. R. *Geografia da Bacia Hidrográfica do Paraná 3: fragilidades e potencialidades socioambientais*. 1. ed. Jundiaí, SP: Editora In House, 2018. 314 p. ISBN 978-85-7899-591-1.

ROSA FILHO, E. F. d.; BITTENCOURT, A. V. L.; HINDI, E. C.; BITTENCOURT, A. Estudo sobre os tipos das águas e as condicionantes estruturais do Sistema Aquífero Guarani no Extremo Oeste do Estado do Paraná. *Águas Subterrâneas*, v. 20, n. 2, p. 39–48, 2006. Disponível em: <<http://doi.org/10.14295/ras.v20i2.11431>>.

ROSMAN, K.; TAYLOR, P. Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances - Isotopic Compositions of the Elements 1997 (Technical Report). *Pure & Appl. Chem.*, v. 70, n. 1, p. 217–235, 1998.

ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONFIANTINI, R. Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. In: SWART, P.; LOHWAN, K.; MCKENZIE, J.; SAVIN, S. (Ed.). *Climate Change in Continental Isotopic Record*. Washington, DC: American Geophysical Union, 1993. p. 1–36. Disponível em: <<http://doi.org/10.1029/gm078p0001>>.

RStudio Team. *RStudio: Integrated Development Environment for R*. Boston, MA, 2019. Disponível em: <<http://www.rstudio.com/>>.

SAHRA. Sustainability of semi-Arid Hydrology and Riparian Area. *Isotopes & Hydrology: Water Isotopes*, 2005. Disponível em: <<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>>.

SANTOS, V. dos; GASTMANS, D.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; Felipe Gozzo, L.; Vianna Batista, L.; Lilla Manzione, R.; MARTINEZ, J. Regional atmospheric dynamics govern interannual and seasonal stable isotope composition in southeastern Brazil. *Journal of Hydrology*, Elsevier, v. 579, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2019.124136>>.

SIEBERT, C.; ROSENTHAL, E.; MÖLLER, P.; RÖDIGER, T.; MEILER, M. The hydrochemical identification of groundwater flowing to the Bet She'an-Harod multiaquifer system (Lower Jordan Valley) by rare earth elements, yttrium, stable isotopes (H, O) and Tritium. *Applied Geochemistry*, Elsevier Ltd, v. 27, n. 3, p. 703–714, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.11.011>>.

SIMLER, R. *Software Diagrammes - logiciel d'hydrochimie multilangage en distribution libre*. Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon, Université d'Avignon, 2020. Disponível em: <http://www.lha.univ-avignon.fr/Fichiers/Setup_Diagrammes.exe>.

SRACEK, O.; HIRATA, R. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. *Hydrogeology Journal*, v. 10, n. 6, p. 643–655, 2002. ISSN 14312174. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s10040-002-0222-8>>.

SUDERHSA; SEMA. Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental e Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. *Elaboração do Plano Estadual de Recursos Hídricos. Diagnóstico das Disponibilidades Hídricas Subterrâneas*. Governo do Paraná, Produto 1., n. Parte B, p. 141, 2010.

TWEED, S. O.; WEAVER, T. R.; CARTWRIGHT, I. Distinguishing groundwater flow paths in different fractured-rock aquifers using groundwater chemistry: Dandenong Ranges, southeast Australia. *Hydrogeology Journal*, v. 13, n. 5-6, p. 771–786, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10040-004-0348-y>>.

UNIOESTE; ITAIPU BINACIONAL; AGUASPARANÁ; COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PARANÁ 3. *Plano da Bacia Hidrográfica do Paraná 3 - Uso e Ocupação do Solo [Armin Feiden Coord. Geral]*. Cascavel, PR, 2014. 73 p.

UREY, H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Royal Society of Chemistry, p. 562–581, 1947. Disponível em: <<http://doi.org/10.1039/JR9470000562>>.

VUILLE, M.; WERNER, M. Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: observations and model results. *Climate Dynamics*, v. 25, p. 401–413, 2005. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s00382-005-0049-9>>.

WAHNFRIED, I. *Modelo conceitual de fluxo do Aquífero Serra Geral e do Sistema Aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto, SP*. 122 p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) — Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ANEXOS

A POÇOS INATIVOS - MONITORAMENTO DE NÍVEL D'ÁGUA

Ponto	Município	Lat graus	Long decimais	Altitude	NE
PDOI01	Santa Helena	-24,92	-54,39	247	12,5
PGUA01	Mercedes	-24,46	-54,16	391	30,0
PGUA02	Mercedes	-24,42	-54,18	274	18,5
PGUA03	Terra Roxa	-24,37	-54,02	387	33,0
PGUA03a	Terra Roxa	-24,374	-54,026	354	64,3
PGUA04	Toledo	-24,565	-53,9	457	74,6
POCY01	Matelândia	-25,27	-53,97	369	35,0
POCY02	Medianeira	-25,33	-54,12	286	7,0
POCY03	São Miguel do Iguaçu	-25,39	-54,2	261	11,0
POCY04	São Miguel do Iguaçu	-25,33	-54,29	235	20,8
PPCU01	Santa Terezinha de Itaipu	-25,42	-54,39	222	3,5
PPCU02	Santa Terezinha de Itaipu	-25,45	-54,37	252	27,0
PSFF01	Céu Azul	-25,1	-53,82	556	52,5
PSFF02	Vera Cruz do Oeste	-25,07	-53,89	589	51,5
PSFF03	Ramilândia	-25,12	-54,01	489	47,0
PSFF04	Diamante do Oeste	-25	-54,12	275	6,2
PSFF05	São José das Palmeiras	-24,85	-54,12	258	3,2
PSFF06	Santa Helena	-24,88	-54,35	241	23,5
PSFF07	Céu Azul	-25,18	-53,89	550	166,5
PSFV01	Santa Tereza do Oeste	-25,03	-53,58	721	54,0
PSFV02	São Pedro do Iguaçu	-24,95	-53,78	612	161,0
PSFV03	Toledo	-24,74	-53,74	477	10,0
PSFV04	Ouro Verde do Oeste	-24,79	-53,95	486	105,0
PSFV05	São José das Palmeiras	-24,82	-54,05	371	99,0
PSFV06	Quatro Pontes	-24,63	-53,98	453	90,0
PSFV07	Entre Rios do Oeste	-24,73	-54,16	231	7,2
PSFV08	São Pedro do Iguaçu	-24,93	-53,85	495	25,5
PSFV09	Santa Tereza do Oeste	-25,06	-53,6	672	195,0
PSFV10	Entre Rios do Oeste	-24,7	-54,25	242	26,0
PSFV11	Pato Bragado	-24,65	-54,21	238	15,5
PSFV12	Marechal Cândido Rondon	-24,572	-54,115	311	15,0
PSVJ01	Missal	-25,08	-54,22	261	6,4
PTAT01	Terra Roxa	-24,17	-54,07	277	14,8
PTAT02	Guaíra	-24,12	-54,26	247	6,0
PTAT03	Guaíra	-24,09	-54,23	232	4,4
PXOR01	Guaíra	-24,25	-54,26	281	5,0

Abreviações: Lat= Latitude; Long= Longitude; NE= Nível Estático da água medido durante teste de vazão.

B LOCALIZAÇÃO E DADOS DOS PONTOS AMOSTRADOS

Ponto	Lat (graus decimais)	Long	Altitude	Prof.	NE (metros)	Entrada d'água
ISO05 ^[1]	-53,5590570	-24,8129205	605	-	-	-
ISO01 ^[2]	-53,7172903	-24,7875267	490	-	-	-
ISO02 ^[2]	-53,6487480	-24,7863809	528	-	-	-
ISO03 ^[2]	-53,5446349	-24,8372589	654	-	-	-
ISO04 ^[3]	-53,5593599	-24,8123567	607	8	ND	ND
BRA01	-54,2185797	-24,5880438	243	100	15	84
GBB01	-54,4342828	-25,4565543	254	200	23,91	48; 78
GCU01	-53,6830141	-24,6602860	476	192	7,74	29; 82
GCU02	-53,7191864	-24,6724641	487	250	11	82; 180
GCU03	-53,7448191	-24,5389789	435	80	10,83	14; 39; 50
GCU04	-53,8104127	-24,4864613	357	150	6,7	18; 41
GCU05	-53,9958790	-24,5510231	394	150	23,32	ND
GCU06	-53,9715295	-24,4563842	340	150	45,89	45; 136
GCU07	-54,0634072	-24,5294319	339	78	15,65	26,7; 38,8
GCU08	-54,2468383	-24,3910201	240	57	14,56	17,5; 54
OCO01	-54,2322885	-25,3369122	262	234	21,6	42; 78; 156
OCO02	-54,0794987	-25,2910908	400	247	108,45	50; 85; 155
OCO03	-54,1192223	-25,1352537	300	154	6,55	12; 30; 64; 86; 134
PAR01	-54,5926376	-25,4943690	171	123	60	100
PCU01	-54,3868906	-25,4294139	233	150	9,69	17; 76; 116
SFF01	-53,8549299	-25,1453237	579	80	12	43
SFF02	-53,8673149	-24,9357992	484	110	31,85	40; 43
SFF03	-54,1174567	-25,0041486	256	76	0,75	ND
SFF04	-54,0296981	-24,8650614	315	150	46,14	64; 138
SFF05	-54,2027144	-24,9078428	239	150	7,8	22; 114
SFF06	-54,3246835	-24,8733722	240	80	8,4	31; 39
SFV01	-53,5001599	-24,9430113	649	117	16,58	84; 108
SFV02	-53,7306804	-24,7401603	469	150	11,76	44; 55; 80
SFV03	-53,8965277	-24,7694403	476	129	35	108
SFV04	-54,1198407	-24,6428241	285	80	15,86	45; 52
SFV05	-54,2219730	-24,7361535	260	100	ND	ND
SFV06	-54,2717008	-24,6859950	236	156	28,3	60; 108
SFV07	-54,2435661	-24,6513568	248	172	ND	162
SJV01	-54,3129785	-25,1409941	231	80	2,8	32; 40
SJV02	-54,2476443	-25,0345028	280	ND	ND	ND
SLZ01	-54,1970452	-24,4728011	248	100	1,32	30; 60
SLZ02	-54,3046872	-24,4912741	235	90	20	12; 25; 43
TAT01	-54,1240924	-24,2077723	276	81	8,55	29; 57; 75
TAT02	-54,2473780	-24,0791825	236	143	21,08	110
XOR01	-54,1537430	-24,3084323	341	300	29,21	38; 114; 126; 186; 192

Abreviações: Lat= Latitude; Long= Longitude; NE= Nível Estático da água medido durante teste de vazão; ND= Não Disponível. Obs: ^[1] Precipitação; ^[2] Águas superficiais; ^[3] Cacimba; as demais compreendem as águas Subterrâneas.

C ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA

Ponto	$\delta^{18}O$				δ^2H				<i>d-excess</i>			
	Abr	Jul	Out	Jan	Abr	Jul	Out	Jan	Abr	Jul	Out	Jan
ISO01 ^[1]	-4,87	-4,94	-4,83	-4,62	-27,77	-27,00	-26,40	-26,40	11,19	12,52	12,24	10,56
ISO02 ^[1]	-4,94	-4,92	-4,86	-4,75	-28,06	-27,30	-27,00	-27,10	11,46	12,06	11,88	10,90
ISO03 ^[1]	-5,16	-5,26	-5,07	-5,06	-29,46	-29,00	-28,20	-28,70	11,82	13,08	12,36	11,78
ISO04 ^[2]	-5,00	-5,10	-5,16	-5,05	-28,41	-28,20	-28,00	-28,00	11,59	12,60	13,28	12,40
BRA01	-4,88	-4,90	-5,11	-4,81	-27,32	-27,00	-27,70	-27,20	11,72	12,20	13,18	11,28
GBB01	-5,22	-5,32	-5,39	-5,17	-28,29	-28,60	-28,70	-28,40	13,47	13,96	14,42	12,96
GCU01	-4,56	-5,10	-5,15	-5,08	-26,55	-28,10	-28,30	-28,10	9,93	12,70	12,90	12,54
GCU02	-4,96	-4,99	-5,07	-4,99	-27,70	-27,90	-28,20	-28,20	11,98	12,02	12,36	11,72
GCU03	-4,81	-4,97	-5,04	-4,92	-27,29	-27,60	-27,90	-27,70	11,19	12,16	12,42	11,66
GCU04	-4,74	-4,79	-4,93	-4,81	-26,78	-27,10	-27,50	-27,50	11,14	11,22	11,94	10,98
GCU05	-4,75	-4,89	-4,93	-4,78	-26,75	-27,00	-27,30	-26,90	11,25	12,12	12,14	11,34
GCU06	-5,14	-5,39	-5,41	-5,24	-29,00	-29,80	-29,80	-29,30	12,12	13,32	13,48	12,62
GCU07	-4,85	-5,02	-5,08	-4,94	-27,33	-27,80	-28,20	-28,00	11,47	12,36	12,44	11,52
GCU08	-5,08	-5,21	-5,23	-5,12	-28,70	-29,00	-29,10	-29,10	11,94	12,68	12,74	11,86
OCO01	-5,39	-5,39	-5,56	-5,33	-30,65	-30,60	-31,10	-29,70	12,47	12,52	13,38	12,94
OCO02	-5,34	-5,34	-5,42	-5,44	-29,14	-28,90	-29,00	-29,00	13,58	13,82	14,36	14,52
OCO03	-5,34	-5,49	-5,51	-5,62	-29,42	-29,80	-30,20	-30,10	13,30	14,12	13,88	14,86
PAR01	-5,81	-5,33	-5,11	-5,06	-34,06	-31,30	-30,60	-29,80	12,42	11,34	10,28	10,68
PCU01	-4,78	-4,71	-4,82	-4,80	-25,59	-25,50	-26,10	-26,00	12,65	12,18	12,46	12,40
SFF01	-5,04	-5,02	-5,10	-5,12	-27,06	-27,22	-27,45	-27,60	13,26	12,94	13,35	13,36
SFF02	-5,27	-5,28	-5,31	-5,32	-28,69	-28,99	-28,91	-29,00	13,47	13,22	13,53	13,56
SFF03	-5,55	-5,58	-5,62	-5,73	-31,57	-31,73	-31,98	-32,40	12,83	12,87	12,94	13,44
SFF04	-5,10	-5,28	-5,20	-5,23	-28,11	-28,91	-28,56	-28,80	12,69	13,33	13,04	13,04
SFF05	-5,38	-5,51	-5,49	-5,49	-30,84	-31,27	-31,46	-31,50	12,20	12,81	12,46	12,42
SFF06	-4,52	-4,57	-4,66	-4,64	-25,19	-25,57	-25,93	-25,80	10,97	10,99	11,35	11,32
SFV01	-5,44	-5,50	-5,54	-5,37	-30,89	-31,31	-31,68	-30,70	12,63	12,69	12,64	12,26
SFV02	-5,11	-5,15	-5,20	-4,91	-28,48	-28,99	-29,17	-27,80	12,40	12,21	12,43	11,48
SFV03	-5,11	-4,91	-5,25	-4,97	-28,35	-28,39	-29,75	-27,90	12,53	10,89	12,25	11,86
SFV04	-4,67	-4,69	-4,58	-4,54	-25,56	-26,18	-25,18	-25,40	11,80	11,34	11,46	10,92
SFV05	-4,95	-4,99	-4,99	-5,04	-27,75	-28,33	-28,03	-28,20	11,85	11,59	11,89	12,12
SFV06	-4,51	-4,30	-4,49	-4,65	-24,38	-24,29	-25,28	-25,20	11,70	10,11	10,64	12,00
SFV07	-5,17	-5,21	-5,18	-5,19	-29,99	-31,08	-30,82	-30,20	11,37	10,60	10,62	11,32
SJV01	-4,59	-4,76	-4,70	-4,77	-26,60	-26,31	-26,09	-26,10	10,12	11,77	11,51	12,06
SJV02	-4,49	-4,72	-4,65	-4,79	-25,70	-25,64	-25,53	-25,90	10,22	12,12	11,67	12,42
SLZ01	-4,85	-4,66	-4,79	-4,80	-27,50	-26,70	-27,20	-27,20	11,30	10,58	11,12	11,20
SLZ02	-4,41	-4,58	-4,66	-4,62	-25,40	-25,50	-25,75	-25,90	9,88	11,14	11,53	11,06
TAT01	-4,76	-4,93	-4,95	-4,96	-27,10	-27,26	-27,31	-27,70	10,98	12,18	12,29	11,98
TAT02	-5,16	-5,27	-5,25	-5,26	-29,10	-29,45	-29,30	-29,10	12,18	12,71	12,70	12,98
XOR01	-4,92	-5,18	-4,99	-4,92	-28,40	-29,28	-28,53	-28,10	10,96	12,16	11,39	11,26

Obs: Valores em ‰ VSMOW; ^[1] Águas superficiais; ^[2] Cacimba; As demais correspondem às águas subterrâneas.

D ANÁLISE HIDROQUÍMICA

Ponto	logPCO ₂	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃ (mg L ⁻¹)	CO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃
ISO01 ^[1]	NA	2,40	1,01	2,30	0,60	10,98	0,05	1,324	0,160	4,492
ISO02 ^[1]	NA	3,89	0,80	2,30	0,50	15,86	0,05	1,131	0,071	3,440
ISO03 ^[1]	NA	0,89	0,05	1,00	0,10	5,20	0,05	0,652	0,013	0,051
ISO04 ^[2]	-2,83	1,26	0,05	0,30	0,10	3,44	0,05	0,135	0,013	0,657
BRA01	-3,47	25,11	4,42	65,00	1,10	129,29	0,05	25,800	80,500	5,839
GBB01	-3,32	18,23	1,54	18,10	0,80	91,44	0,05	1,178	0,274	1,208
GCU01	-3,22	14,94	2,06	11,40	0,90	69,54	0,05	1,280	0,136	4,852
GCU02	-3,44	11,75	0,94	13,70	0,40	63,44	0,05	0,840	0,593	3,331
GCU03	-2,71	10,17	1,10	5,00	0,70	39,05	0,05	1,155	0,253	3,848
GCU04	-2,43	20,74	10,62	10,20	0,60	92,72	0,05	2,708	0,872	13,770
GCU05	-2,62	13,50	1,94	7,50	1,00	56,10	0,05	1,221	0,084	9,283
GCU06	-3,91	3,81	0,05	34,10	0,20	67,67	7,32	0,743	2,339	1,236
GCU07	-2,51	20,41	3,33	20,80	0,70	106,14	0,05	3,152	0,745	15,106
GCU08	-2,67	16,85	5,55	37,40	0,40	148,84	0,05	1,958	4,468	5,446
OCO01	-2,75	21,51	6,46	38,80	0,80	171,97	0,05	1,371	1,748	6,096
OCO02	-3,94	4,46	0,11	45,30	0,50	104,54	10,98	0,698	0,935	3,219
OCO03	-4,44	2,88	0,31	55,20	0,30	84,37	39,05	0,694	1,116	1,761
PAR01	-5,21	3,16	0,11	162,00	0,50	0,00	7,08	56,700	0,013	0,067
PCU01	-3,23	13,01	4,39	11,10	1,00	71,39	0,05	0,808	0,113	2,314
SFF01	-2,72	15,00	7,80	7,00	1,40	68,36	0,05	4,950	0,428	18,747
SFF02	-3,36	12,39	1,40	8,30	8,30	63,44	0,05	0,534	0,088	1,908
SFF03	-4,92	1,42	0,05	62,00	0,30	71,47	50,04	0,525	0,887	1,036
SFF04	-2,77	21,38	3,23	27,20	0,60	142,73	0,05	0,738	1,523	3,747
SFF05	-4,60	1,22	0,05	68,00	0,30	85,11	43,93	0,553	0,929	1,036
SFF06	-2,70	15,29	5,06	6,20	0,80	66,28	0,05	1,464	0,094	6,166
SFV01	-6,19	1,50	0,05	32,30	0,20	3,85	29,29	0,227	0,325	10,387
SFV02	-3,08	19,44	5,56	15,70	1,20	82,96	0,05	4,402	0,186	17,180
SFV03	-2,83	14,53	7,50	7,80	1,00	96,38	0,05	1,812	0,293	10,352
SFV04	-2,19	19,04	9,24	10,10	1,00	78,08	0,05	5,234	0,319	28,495
SFV05	-3,73	5,10	0,05	56,80	0,30	142,45	8,54	1,093	2,730	1,895
SFV06	-3,16	11,38	1,38	12,60	0,60	74,42	0,05	0,564	0,108	4,023
SFV07	-5,01	0,16	0,05	149,60	0,70	111,67	87,87	25,500	95,400	0,074
SJV01	-2,85	12,96	4,14	9,20	1,10	80,45	0,05	0,818	0,349	1,754
SJV02	-2,18	23,90	10,72	10,00	1,60	91,50	0,05	8,523	0,384	27,665
SLZ01	-2,66	22,28	5,74	11,50	0,60	101,26	0,05	3,080	1,229	12,028
SLZ02	-2,18	21,42	7,70	9,80	0,80	74,42	0,05	4,102	0,073	22,296
TAT01	-2,39	9,07	1,70	5,90	0,80	43,92	0,05	0,612	0,068	1,658
TAT02	-3,09	9,60	0,43	36,50	0,60	104,92	0,05	3,005	2,275	9,346
XOR01	-2,64	7,30	1,08	21,90	1,00	50,01	0,05	3,067	7,288	4,738

Abreviações: NA= Não analisado, Obs: ^[1] Águas superficiais; ^[2] Cacimba; as demais compreendem as águas subterrâneas,

E ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICAS - *in situ*

Ponto	Temperatura (°C)				pH				STD ($mg L^{-1}$)			
	Abr	Jul	Out	Jan	Abr	Jul	Out	Jan	Abr	Jul	Out	Jan
ISO01 ^[1]	21,00	16,90	21,83	24,05	7,91	7,78	7,17	7,67	0,03	0,02	0,03	0,02
ISO02 ^[1]	21,30	17,70	21,03	23,87	7,61	7,67	7,01	7,38	0,02	0,02	0,02	0,02
ISO03 ^[1]	25,60	21,40	25,48	26,12	6,07	6,22	5,64	7,56	0,00	0,01	0,01	0,01
ISO04 ^[2]	22,80	19,70	23,54	23,55	6,38	6,66	5,89	6,61	0,01	0,01	0,01	0,01
BRA01	22,27	20,40	22,99	23,07	8,56	8,25	7,91	7,84	0,35	0,33	0,34	0,34
GBB01	21,90	20,10	22,63	22,94	8,27	8,85	8,30	8,23	0,11	0,11	0,11	0,10
GCU01	23,10	22,70	23,24	23,38	8,06	7,49	7,35	7,69	0,08	0,08	0,08	0,08
GCU02	23,50	22,70	22,85	23,57	8,24	7,59	7,74	8,14	0,08	0,07	0,08	0,07
GCU03	23,60	22,00	24,10	23,77	7,31	7,69	6,97	7,46	0,05	0,05	0,05	0,05
GCU04	24,10	22,60	24,74	23,93	7,40	7,74	7,18	7,40	0,12	0,12	0,12	0,12
GCU05	23,23	19,50	23,30	23,26	7,37	7,61	7,69	7,34	0,07	0,07	0,07	0,06
GCU06	25,00	24,00	24,75	25,24	8,75	8,72	8,96	8,99	0,09	0,09	0,09	0,09
GCU07	22,80	20,30	22,88	22,67	7,53	7,31	7,68	7,33	0,13	0,13	0,13	0,13
GCU08	24,90	22,30	22,71	23,69	7,85	7,54	7,53	7,63	0,17	0,17	0,17	0,16
OCO01	23,20	21,70	25,48	24,52	7,98	7,96	7,91	7,64	0,19	0,19	0,19	0,18
OCO02	24,00	22,50	24,86	25,31	8,96	9,08	8,92	9,05	0,14	0,14	0,14	0,13
OCO03	25,10	23,80	25,28	26,13	9,37	9,63	9,52	9,67	0,17	0,17	0,17	0,16
PAR01	22,60	20,30	22,81	22,47	9,88	10,09	9,81	9,81	0,58	0,75	0,55	0,27
PCU01	23,10	21,10	23,29	23,18	8,08	7,90	7,83	7,71	0,09	0,09	0,08	0,08
SFF01	22,00	22,00	22,49	23,28	7,54	7,17	6,64	7,14	0,11	0,11	0,11	0,12
SFF02	22,10	23,60	22,59	23,74	8,15	7,56	7,86	8,03	0,07	0,06	0,07	0,07
SFF03	24,00	23,80	25,51	25,52	9,77	9,81	9,74	9,84	0,19	0,18	0,18	0,17
SFF04	22,80	22,82	23,59	22,94	7,92	7,45	7,35	8,20	0,15	0,15	0,15	0,14
SFF05	24,20	20,80	24,56	25,33	9,53	9,72	9,63	9,76	0,18	0,18	0,18	0,17
SFF06	24,00	21,10	23,55	24,82	7,52	7,66	7,11	7,65	0,04	0,09	0,09	0,08
SFV01	24,00	22,60	23,87	25,55	9,78	9,84	9,77	9,85	0,08	0,08	0,08	0,09
SFV02	23,40	22,70	24,28	24,40	8,00	7,21	7,51	7,18	0,12	0,12	0,13	0,13
SFV03	21,20	21,80	23,51	22,30	7,80	7,23	6,91	8,02	0,10	0,11	0,07	0,12
SFV04	23,20	20,60	23,30	23,06	7,08	7,25	7,11	6,96	0,12	0,12	0,12	0,12
SFV05	21,80	18,90	22,35	23,80	8,87	9,26	8,89	8,79	0,12	0,17	0,16	0,15
SFV06	22,00	18,70	22,35	23,65	8,02	8,22	7,80	7,87	0,08	0,08	0,08	0,08
SFV07	22,40	21,40	24,01	24,76	10,03	10,11	9,97	10,0	0,49	0,47	0,49	0,47
SJV01	23,40	22,00	23,43	24,54	7,75	8,18	7,61	7,51	0,08	0,08	0,08	0,08
SJV02	24,70	22,50	24,03	25,37	7,14	7,12	6,89	7,04	0,15	0,16	0,13	0,15
SLZ01	22,70	21,90	24,96	23,39	7,65	7,33	7,33	7,20	0,14	0,13	0,13	0,13
SLZ02	22,80	21,30	23,23	23,34	7,04	7,25	7,07	6,95	0,12	0,12	0,12	0,11
TAT01	23,90	23,40	22,80	23,57	7,04	7,40	6,98	7,46	0,05	0,06	0,06	0,06
TAT02	24,70	23,80	23,88	25,00	8,12	7,82	8,14	7,22	0,13	0,13	0,12	0,20
XOR01	25,00	24,70	23,99	2,47	7,35	7,75	7,21	7,45	0,09	0,12	0,09	0,08

Continuação

Pontos	Alcalinidade ($mg L^{-1}$)				CE ($mg L^{-1}$)				NO ₃ ($mg L^{-1}$)			
	Abr	Jul	Out	Jan	Abr	Jul	Out	Jan	Abr	Jul	Out	Jan
ISO01 ^[1]	9,0	2,5	0,0	2,5	0,04	0,03	0,04	0,04	-	1,60	1,70	2,10
ISO02 ^[1]	13,0	12,0	0,0	2,5	0,03	0,03	0,03	0,03	-	1,50	1,70	2,00
ISO03 ^[1]	2,5	2,5	0,0	2,5	0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,60	1,30	1,00
ISO04 ^[2]	2,5	2,5	0,0	2,5	0,01	0,01	0,01	0,02	0,25	0,90	0,90	1,20
BRA01	106,0	84,0	93,0	92,0	0,54	0,52	0,53	0,54	3,7	2,10	0,60	1,90
GBB01	75,6	82,0	371,0	74,0	0,17	0,17	0,17	0,16	0,25	0,40	0,80	0,90
GCU01	57,0	48,0	60,0	48,0	0,12	0,12	0,12	0,12	3,5	1,30	1,90	2,10
GCU02	52,0	54,0	58,0	49,0	0,12	0,11	0,12	0,11	3,6	1,00	1,60	1,20
GCU03	32,0	21,0	33,0	25,0	0,08	0,08	0,08	0,08	1,7	1,60	1,80	1,40
GCU04	76,0	67,0	72,0	66,0	0,18	0,18	0,18	0,18	4,4	4,20	4,30	0,40
GCU05	NA	34,0	31,0	55,0	0,11	0,16	0,11	0,09	2,08	2,80	2,70	1,30
GCU06	61,0	58,0	58,0	54,0	0,14	0,14	0,14	0,13	1	0,80	1,00	1,00
GCU07	87,0	67,0	82,0	79,0	0,21	0,20	0,17	0,19	3,8	0,40	4,20	5,00
GCU08	122,0	115,0	NA	130,0	0,26	0,26	0,26	0,25	2,1	2,10	NA	2,10
OCO01	142,2	155,0	138,0	126,0	0,29	0,29	0,29	0,28	1,6	0,50	2,60	1,80
OCO02	104,4	106,0	109,0	99,0	0,21	0,21	0,21	0,20	0,9	0,60	1,60	1,90
OCO03	125,0	140,0	162,0	129,0	0,26	0,27	0,26	0,25	0,6	0,40	1,30	0,60
PAR01	70,2	66,0	181,0	174,0	0,91	1,17	0,86	0,42	0,25	0,40	0,40	1,10
PCU01	50,4	64,0	67,0	148,0	0,13	0,13	0,13	0,12	0,8	0,40	1,40	0,40
SFF01	56,0	57,0	63,0	52,0	0,17	0,17	0,17	0,19	7	5,40	0,80	5,90
SFF02	52,0	45,0	65,0	40,0	0,10	0,10	0,10	0,11	2,9	0,50	1,50	0,90
SFF03	142,0	135,0	NA	124,0	0,29	0,28	0,27	0,26	2,6	0,30	NA	0,60
SFF04	117,0	124,0	104,0	108,0	0,22	0,23	0,22	0,22	3,2	1,10	2,70	1,20
SFF05	143,0	136,0	152,0	130,0	0,28	0,27	0,27	0,26	0,25	0,80	1,00	0,50
SFF06	50,4	55,0	57,0	52,0	0,13	0,13	0,13	0,12	1,5	0,30	2,00	1,60
SFV01	52,0	51,0	49,0	39,0	0,12	0,12	0,13	0,14	2,3	0,50	0,90	0,60
SFV02	68,0	70,0	84,0	70,0	0,19	0,19	0,20	0,20	6,9	4,80	5,60	6,20
SFV03	79,0	70,0	35,0	76,0	0,16	0,17	0,11	0,18	4,4	2,60	1,80	2,80
SFV04	64,0	66,0	314,0	66,0	0,19	0,19	0,19	0,18	5,3	5,50	5,30	5,50
SFV05	131,0	146,0	129,0	125,0	0,25	0,26	0,25	0,24	1,3	0,50	1,30	0,70
SFV06	61,0	59,0	50,0	49,0	0,12	0,12	0,12	0,12	1,8	1,00	1,40	1,10
SFV07	239,4	234,0	209,0	220,0	0,76	0,75	0,76	0,73	2	0,15	0,70	0,30
SJV01	50,4	64,0	55,0	56,0	0,12	0,13	0,12	0,12	0,5	0,70	1,00	0,80
SJV02	75,6	78,0	67,0	76,0	0,23	0,24	0,20	0,23	7,1	0,60	6,20	8,90
SLZ01	83,0	89,0	NA	216,0	0,21	0,20	0,20	0,19	3,5	3,30	NA	4,10
SLZ02	61,0	81,0	306,0	51,0	0,19	0,18	0,18	0,17	5,5	5,70	0,40	8,00
TAT01	36,0	37,0	NA	40,0	0,08	0,09	0,09	0,09	1,2	0,80	NA	0,70
TAT02	86,0	89,0	NA	91,0	0,20	0,19	0,19	0,30	2	1,80	NA	2,60
XOR01	41,0	63,0	NA	47,0	0,14	0,18	0,14	0,12	2	1,30	NA	2,20

Abreviações: STD= Sólidos Totais Dissolvidos; CE= Condutividade Elétrica; NA= Não analisado.
 Obs: ^[1] Águas superficiais; ^[2] Cacimba; As demais compreendem as águas subterrâneas.