

The background of the cover is a large, abstract pixelated pattern. It is composed of many small squares in various shades of gray, black, and white, arranged in a way that creates a sense of depth and texture. The pattern is more dense in the center and fades out towards the edges.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS E MEIO AMBIENTE

Decifrando a conexão rio-aquífero nas cabeceiras do Rio São Francisco utilizando traçadores químicos e isótopos estáveis

MARCELA ARAGÃO DE CARVALHO RAMOS

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Rio Claro - SP

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio De Mesquita Filho”
Instituto De Geociências E Ciências Exatas
Câmpus De Rio Claro

MARCELA ARAGÃO DE CARVALHO RAMOS

**DECIFRANDO A CONEXÃO RIO-AQUÍFERO NAS
CABECEIRAS DO RIO SÃO FRANCISCO UTILIZANDO
TRAÇADORES QUÍMICOS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção de título de Doutora em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Didier Gastmans

Rio Claro – SP
2025

R175d

Ramos, Marcela Aragão de Carvalho

Decifrando a conexão rio-aquífero nas cabeceiras do Rio São Francisco utilizando traçadores químicos e isótopos estáveis / Marcela Aragão de Carvalho Ramos. -- Rio Claro, 2025

102 p. : il., tabs., fotos, mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Didier Gastmans

1. Hidrologia. 2. Hidrogeologia. 3. Isótopos estáveis. 4. Química da água. 5. Traçadores das águas subterrâneas. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta pesquisa avançou o conhecimento sobre a conexão rio–aquífero nas cabeceiras do Rio São Francisco, fornecendo bases técnicas para a gestão sustentável de recursos hídricos. Os resultados fortalecem redes globais de monitoramento isotópico e alinham-se a múltiplos ODS (*e.g.* 1, 2, 3, 6, 10, 11, 12, 13), assegurando a disponibilidade hídrica futura frente às mudanças climáticas globais.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research advanced the knowledge about river–aquifer connectivity in the São Francisco River headwaters, providing technical foundations for sustainable water resources management. The results strengthen global isotopic monitoring networks and align with multiple SDG (*e.g.* 1, 2, 3, 6, 10, 11, 12, 13), ensuring future water availability in face of global climate changes.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio De Mesquita Filho”
Instituto De Geociências E Ciências Exatas
Câmpus De Rio Claro

MARCELA ARAGÃO DE CARVALHO RAMOS

**DECIFRANDO A CONEXÃO RIO-AQUÍFERO NAS
CABECEIRAS DO RIO SÃO FRANCISCO UTILIZANDO
TRAÇADORES QUÍMICOS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção de título de Doutora em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. DIDIER GASTMANS
CEA/UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. CAMILA DE VASCONCELOS MÜLLER ATHAYDE
Setor de Ciências da Terra/UFPR/Curitiba (PR)

Profa. Dra. SIBELE EZAKI
IPA/São Paulo (SP)

Prof. Dr. LUCAS VITURI SANTAROSA
Escuela de Agronomía/PUCV/Quillota - Chile

Prof. Dr. ROGER DIAS GONÇALVES
CCET/UFS/São Cristóvão (SE)

Conceito: Aprovado

Rio Claro (SP), 12 de março de 2025

Para minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Essa longa jornada chamada doutorado é um grande laboratório da vida. De errar e acertar. De conhecer e se conhecer. Um caminho impossível de percorrer sozinha. Agradeço a todos que caminharam comigo:

Agradeço ao amor e carinho do meu companheiro de vida, Caio Belucci, que me inspira todos os dias a ser melhor. Com você eu sou mais feliz!

Agradeço ao apoio e amor incondicionais da minha mãe, Ana Lucia, que nunca mediu esforços para eu pudesse me desenvolver profissionalmente. Mãe, a distância entre nós é imensa, mas no coração sempre estaremos juntas. Amo você!

À minha vovó Maria Helena (*in memorian*), à minha vovó Enaura, às minhas queridas tias e tios, aos meus sogros, obrigada pelo carinho. À minha estimada psicóloga Daniela Cristina Coelho (*in memorian*), divido com você esta conquista.

Aos incríveis amigos geólogos que o PPGGMA me trouxe desde o ingresso, em 2017. Antônio Elton, Bruna dos Santos, Juliana Okubo, Lucas Inglez, Marly da Silva, Silvia Real, vocês são parte de tudo isso.

Ao meu orientador, Didier Gastmans, por ter me acolhido em plena pandemia, e pela confiança que depositou em mim para desenvolver esta pesquisa. Obrigada pelo incentivo, pelos ensinamentos e por todas as oportunidades.

Às parcerias e amizades do CEA e LARHIA, a várias mãos adquirimos os dados de campo e de laboratório dessa tese. Carolina Quaggio, Lucas Santarosa, Marcelo Sacchi, Melina Borges, Natália Arruda, Vinícius dos Santos, agradeço por cada minuto que dedicaram a essa construção. E na reta final: Amanda Soares, Ana Beatriz, Zayra Sátiro, obrigada pelo dia a dia.

Às colaborações institucionais do ICMBio (Sr. Jairo, do Parque Nacional da Serra da Canastra) e do SBG (Roberto Kirchheim), obrigada pelo apoio logístico e pelas amostras. Ao motorista oficial das expedições de campo, Marcos Zampieri, obrigada por nos salvar de vários perrengues!

Ao divino que habita em todos nós.

Obrigada!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Código de Financiamento 140784/2022-5.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) – *Coordinate Research Project*: F30059.

*“A água com areia brinca na beira do mar
a água passa e areia fica no lugar”*

RESUMO

As mudanças climáticas, atividades antrópicas e pressões econômicas globais têm ameaçado a segurança hídrica de grandes populações. Neste contexto, a Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (BHRSF), uma das principais bacias brasileiras, tem enfrentado redução na vazão e no armazenamento hídrico, especialmente durante período seco, quando a demanda por água supera a oferta. Este estudo combinou (i) análises isotópicas ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$) em águas superficiais de toda a BHRSF, com (ii) uma abordagem integrada em hidroquímica e isótopos estáveis na região das cabeceiras do Rio São Francisco (sub-bacia São Francisco 1 – SF1), para caracterizar a conectividade rio-aquífero nessas regiões. Compreender a conexão rio-aquífero fornece bases técnicas para a gestão sustentável de recursos hídricos, a fim de assegurar a segurança hídrica presente e futura. A BHRSF possui uma grande extensão territorial e regimes de precipitação variados ao longo de diferentes regiões fisiográficas, abrangendo sistemas aquíferos porosos, cársticos e fraturados. SF1 possui precipitação sazonal, com verões chuvosos e invernos secos, e abrange sistemas aquíferos fraturados, faturados-granulares e fraturados-cársticos. Os resultados na BHRSF indicam uma média de -24,98‰ para $\delta^2\text{H}$ e -3,86‰ $\delta^{18}\text{O}$, com enriquecimento progressivo ao longo do fluxo do rio. Valores empobrecidos de *d-excess* após a descarga do Sistema Aquífero Urucuia apontam para uma significativa contribuição da descarga de águas subterrâneas na região. Os resultados em SF1 revelaram padrões hidroquímicos e isotópicos distintos entre estação seca e úmida. Águas subterrâneas e superficiais exibiram baixa mineralização, com condutividade elétrica média de $147,2 \pm 99,4 \mu\text{S.cm}^{-1}$ e $65,7 \pm 78,7 \mu\text{S.cm}^{-1}$, respectivamente. A abundância iônica ($\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ para cátions; e $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-}$ para ânions) indicou predominância de águas bicarbonatadas cálcicas e/ou magnesianas, influenciadas pela interação rocha-água e pela precipitação sazonal. A dinâmica isotópica na precipitação apresentou forte sazonalidade, com valores empobrecidos na estação chuvosa (-63,87‰ para $\delta^2\text{H}$; -9,86‰ para $\delta^{18}\text{O}$) e enriquecidos na estação seca (-5,12‰ para $\delta^2\text{H}$; -2,12‰ para $\delta^{18}\text{O}$), enquanto a composição isotópica das águas subterrâneas permaneceu estável (-43,71‰ para $\delta^2\text{H}$; -6,70‰ para $\delta^{18}\text{O}$). Já nas águas superficiais oscilaram (-44,95‰ para $\delta^2\text{H}$ e -7,07‰ para $\delta^{18}\text{O}$ na estação chuvosa; -38,12‰ para $\delta^2\text{H}$ e -6,14‰ para $\delta^{18}\text{O}$ na estação seca), refletindo a influência direta da precipitação. A partir do modelo de mistura bayesiana conclui-se que a descarga de águas subterrâneas é a principal fonte do fluxo superficial (60%–85% da contribuição), complementada pela precipitação de estação úmida. Esses resultados demonstram que a dinâmica hidrológica na BHRSF (em especial, em SF1), é fortemente influenciada pela descarga de aquíferos, principalmente durante os períodos secos, reforçando o papel crítico dos aquíferos para a manutenção da segurança hídrica na bacia. Isso destaca a necessidade de políticas de uso sustentável, otimizando alocações nos períodos de escassez.

Palavras-chave: Hidrologia; Hidrogeologia; Isótopos estáveis; Química da água; Traçadores das águas subterrâneas.

Title: Deciphering river–aquifer connectivity in the headwaters of São Francisco River using chemical tracers and stable isotopes.

ABSTRACT

Climate change, anthropogenic activities, and global economic pressures have threatened the water security of large populations. In this context, the São Francisco River Basin (SFRB), one of Brazil's major river basins, has experienced reduced water flow and storage, particularly during the dry season when water demand exceeds supply. This study combined (i) isotopic analyses ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of surface waters across the entire SFRB with (ii) an integrated hydrochemical and stable isotope approach in the headwaters region of the São Francisco River (sub-basin São Francisco 1 – SF1) to characterize river-aquifer connectivity in these areas. Understanding this connectivity provides a technical foundation for sustainable water resource management to ensure present and future water security. The BHRSF covers a vast territory with varied precipitation regimes across different physiographic regions, encompassing porous, karstic, and fractured aquifer systems. SF1 experiences seasonal precipitation, with rainy summers and dry winters, and includes fractured, fractured-granular, and fractured-karstic aquifers. Results from the SFRB indicate average values of -24.98‰ for $\delta^2\text{H}$ and -3.86‰ for $\delta^{18}\text{O}$, with progressive enrichment downstream. Depleted d-excess values after the discharge of the Urucuia Aquifer System point to a significant contribution of groundwater discharge in the region. In SF1, hydrochemical and isotopic patterns differed between wet and dry seasons. Groundwater and surface water exhibited low mineralization, with average electrical conductivity of $147.2 \pm 99.4 \mu\text{S.cm}^{-1}$ and $65.7 \pm 78.7 \mu\text{S.cm}^{-1}$, respectively. The ionic abundance ($\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ for cations; $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-}$ for anions) indicated a predominance of calcium/magnesium bicarbonate waters, influenced by rock-water interactions and seasonal precipitation. Isotopic dynamics in precipitation showed strong seasonality, with depleted values in the wet season (-63.87‰ for $\delta^2\text{H}$; -9.86‰ for $\delta^{18}\text{O}$) and enriched values in the dry season (-5.12‰ for $\delta^2\text{H}$; -2.12‰ for $\delta^{18}\text{O}$). In contrast, groundwater isotopic composition remained stable (-43.71‰ for $\delta^2\text{H}$; -6.70‰ for $\delta^{18}\text{O}$), while surface water fluctuated (-44.95‰ for $\delta^2\text{H}$ and -7.07‰ for $\delta^{18}\text{O}$ in the wet season; -38.12‰ for $\delta^2\text{H}$ and -6.14‰ for $\delta^{18}\text{O}$ in the dry season), reflecting direct precipitation influence. Bayesian mixing models indicated that groundwater discharge is the primary source of surface flow (60–85% contribution), supplemented by wet-season precipitation. These results demonstrate that the hydrological dynamics in the BHRSF—especially in SF1—are strongly influenced by aquifer discharge, particularly during dry periods, reinforcing the critical role of aquifers in maintaining water security in the basin. This highlights the need for sustainable water use policies, optimizing allocations during scarcity periods.

Key words: Stable isotopes; Hydrology; Water chemistry; Hydrogeology

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – A. Localização da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (BHRSF), com destaque para as sub-bacias (CBH-SF1, 2021). B. Mapa de divisão fisiográfica da BHRSF (CBHRSF, 2025). C. Mapa hidrogeológico simplificado da BHRSF (ANA, 2013), mostrando os pontos de amostragem do Serviço Geológico Brasileiro (SGB/CPRM). D. Mapa climático do Brasil (IBGE, 2002). E. Mapa de distribuição isotópica de $\delta^2\text{H}$ do Brasil (Gastmans et al., 2021).
Fonte: Elaborado pela autora. 25

Figura 2 – A. Localização BHRSF com destaque para SF1. B. Mapa hidrogeológico simplificado de SF1, mostrando pontos de amostragem. Classificação do aquífero: Fr = fraturado; Gr = granulado; K = cárstico; Fr-Gr = granular fraturado; Fr-K = cárstico fraturado. Classificação de produtividade: (1) Muito alta; (2) Alta; (3) Moderada; (4) Geralmente baixa, mas localmente moderada; (5) Geralmente muito baixa, mas localmente baixa; (6) Baixa produtividade ou não aquíferos (Fiume et al., 2022). C. Mapa hipsométrico (Fiume et al., 2022) com estações hidrométricas (ANA, 2021b; códigos: 40025000, 40050000, 40070000 e 40100000). D. Mapa de precipitação (modificado de Fiume et al., 2022) indicando a estação meteorológica de Bambuí utilizada como referência neste estudo (ANA, 2021b; código: 2045001); E. Mapa potenciométrico construído a partir de medições de nível de água de poços de abastecimento cadastrados no SIAGAS (SGB, 2024). GW = água subterrânea. F. Mapa geológico simplificado (Fiume et al., 2022). Gr. = Grupo; Fm. = Formação; S. da Saudade = Serra da Saudade; S. de Sta. Helena = Serra de Santa Helena. G. Seções hidrológicas. RSF = Rio São Francisco. Fonte: Elaborado pela autora. 28

Figura 3 – Precipitação média anual (P) e vazão específica média (Q). Séries temporais de P (1941 a 2020) da estação Bambuí (retângulos azuis), e séries temporais de Q (1925 a 2020) das estações Vargem Bonita, Iguatama, Ponte do Chumbo e Porto das Andorinhas (ANA, 2021b).
Fonte: Elaborado pela autora. 30

Figura 4 – Caminhos da água próximo à superfície. Fonte: Adaptada e traduzida de Berner & Berner (1996). 33

Figura 5 – Diagramas de interação rocha-água. TDS vs. $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ e TDS vs. $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$. Fonte: Adaptada e traduzida de Gibbs (1970). 36

Figura 6 – Diagrama de classificação hidroquímica (Piper, 1944). 36

Figura 7 – Isótopos estáveis da água no ciclo hidrológico. Fonte: Traduzida de Coplen et al., 2000. 43

Figura 8 – Diagrama $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ com representação esquemática dos principais processos que afetam a composição isotópica de amostras. Fonte: Traduzida de Cook, 2020. 45

Figura 9 – Ponto SW01, Rio São Francisco (Bambuí/MG). A. Estação seca. B. Estação úmida. Fonte: Elaborado pela autora. 53

Figura 10 – Ponto SW12, Rio Perdição (Córrego Danta/MG). A. Estação seca. B. Estação úmida. Fonte: Elaborado pela autora. 54

Figura 11 – Ponto de coleta de amostras de precipitação (na entrada principal do Parque Nacional da Serra da Canastra, São Roque de Minas/MG). Fonte: Elaborado pela autora. 55

Figura 12 – Poços de abastecimento da Copasa. A. Ponto GW-01, em São Roque de Minas/MG. B. Ponto GW-02, em Vargem Bonita/MG. C. Ponto GW-05, em Tapiraí/MG. D. Ponto GW-06, em Córrego Danta/MG. F. Ponto GW-07, em Luz/MG. G. Ponto GW-11, em Arcos/MG. Fonte: Elaborado pela autora. 55

Figura 13 – Pontos de coleta de águas superficiais. A., B., C. e D. Parque Nacional da Serra da Canastra. D., E., F., G. Outras localidades em SF1. Fonte: Elaborado pela autora. 56

Figura 14 – Equipamentos de campo. A. Condutivímetro. B. pHmetro. Fonte: Elaborado pela autora. 57

Figura 15 – Fracos para armazenamento de amostras. A. Para ânions. B. Para cátions. C. Para isótopos. Fonte: Elaborado pela autora. 57

Figura 16 – A Diagrama $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ com composição isotópica nas regiões fisiográficas da BHRSF (Alto RSF, Médio RSF e Baixo RSF). GMWL = Reta meteórica global ($\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961)). LMWL = Reta meteórica local ($\delta^2\text{H} = 8,10 * \delta^{18}\text{O} + 13,22$ (BH; IAEA/WMO, 2024). BH = Belo Horizonte. B. *Boxplots* da composição isotópica de $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ e excesso de deutério. Fonte: Elaborado pela autora. 63

Figura 17 – Distribuição isotópica espacial na BHRSF. A. $\delta^{18}\text{O}$. B. Excesso de deutério. C. Topografia do canal principal do Rio São Francisco x $\delta^{18}\text{O}$. D Topografia do canal principal do Rio São Francisco x excesso de deutério. Fonte: Elaborado pela autora. 65

Figura 18 – *Boxplots* das características físico-químicas das amostras. A. Águas subterrâneas (GW) e B. Águas superficiais (SW). Fonte: Elaborado pela autora. 67

Figura 19 – Diagrama de Piper (1994) de amostras subterrâneas (GW) e superficiais (SW). A. Estação seca. B. Estação úmida. Fonte: Elaborado pela autora. 68

Figura 20 – Distribuição espacial de componentes hidroquímicos principais em SF1 durante a estação seca e úmida. Fonte: Elaborado pela autora. 69

Figura 21 – A. Precipitação mensal (mm) e variação de $\delta^{18}\text{O}$ (‰) em SF1. B. Precipitação mensal e variação de *d-excess* (‰). C. Composição isotópica mensal de $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^2\text{H}$ em SCN (estação Serra da Canastra, 2021–2023; losangos azuis e amarelos) e em BH (estação Belo Horizonte; 2008–2018; quadrados cinza e laranja). P = precipitação; δP = média ponderada da precipitação; est. = estação; GMWL = Reta Meteórica Global; LMWL = Reta Meteórica Local; GMWL: $\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961). Fonte: Elaborado pela autora. 72

Figura 22 – *Boxplots* da composição isotópica média da precipitação (P), águas subterrâneas (GW) e superficiais (SW). A. Anual (tons de cinza). B. Estação seca (cores quentes). C. Estação úmida (cores frias). 73

Figura 23 – Distribuição espacial da composição isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ (‰). A. Estação seca. B = Estação úmida. GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. Fonte: Elaborado pela autora. 73

Figura 24 – Diagrama de Gibbs (1970) para amostras de águas subterrâneas (GW) e superficiais (SW). A. Estação seca. B. Estação úmida. Enquanto nas águas subterrâneas, a influência dos processos de interação rocha-água permanece praticamente inalterada entre as estações, nas águas superficiais, a contribuição da precipitação é mais elevada na estação úmida. Fonte: Elaborado pela autora. 78

Figura 25 – Diagramas de Gaillardet (1999) para águas subterrâneas (GW, triângulos) e superficiais (SW, círculos). A. HCO_3/Na versus Ca/Na (mg.L^{-1}). B. Mg/Na versus Ca/Na (mg.L^{-1}). Fonte: Elaborado pela autora. 78

Figura 26 – Total de água precipitável (TPW, em inglês). A. Estação seca. B. Estação úmida. CTAP = coluna total de água precipitável. Fonte: Elaborado pela autora utilizando dados de C3S (2017). 81

Figura 27 – Linhas de evaporação (ELs) para águas subterrâneas e superficiais. A. Estação seca. B. Estação úmida. LMWL = reta meteórica local. Fonte: Elaborado pela autora. 81

Figura 28 – Modelo de mistura bayesiana com duas componentes em SF1 e subdivisões para as estações seca e úmida. SF1 = sub-bacia São Francisco 1; P = precipitação; GW = águas subterrâneas; Est. = estação. Fonte: Elaborado pela autora. 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vulnerabilidade dos principais grupos minerais ao intemperismo em ordem decrescente. Fonte: Adaptada e traduzida de Berner & Berner, 1996. 37

Tabela 2 – Abundância isotópica natural de oxigênio e hidrogênio. Fonte: Traduzido e adaptado de Coplen *et al.*, 2000. 42

Tabela 3 – Pontos de amostragem de águas subterrâneas (Datum: WGS 1984). GD = graus decimais; n = número total de amostras (4 campanhas); Prof. = profundidade; Fr – Gr = fraturado-granular; Fr – K = fraturado-cárstico; F = Fraturado; SSD = Fm. Serra da Saudade; LJA = Fm. Lagoa do Jacaré; CD = Complexo Divinópolis. As unidades são pouco produtivas, com vazões de até 25 L.s⁻¹. Fonte: Elaborado pela autora. 51

Tabela 4 – Pontos de amostragem de água superficial (Datum: WGS 1984). GD = graus decimais; n = número total de amostras (4 campanhas); Rib. = Ribeirão. *Ponto de coleta de precipitação. Fonte: Elaborado pela autora. 52

Tabela 5 – Composição isotópica da precipitação, águas subterrâneas e superficiais em SF1 (‰). D -exc. = excesso de deutério. P = precipitação; GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. 74

Tabela 6 – Distribuição espacial da composição isotópica de águas subterrâneas e superficiais no Alto, Médio e Baixo SF1 (‰). D -exc. = excesso de deutério; GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. Desv. Pad. = desvio padrão. 74

Tabela 7 – Distribuição especial da composição isotópica do Rio São Francisco e suas margens. (‰). D -exc. = excesso de deutério; SW = águas superficiais; Desv. Pad. = desvio padrão. 75

Tabela 8 – Linhas de evaporação (ELs) de águas subterrâneas e superficiais no Alto, Médio e Baixo SF1. GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. Fonte: Elaborado pela autora. 83

Tabela 9 – Estatística de Mann-Whitney (U) no Alto, Médio e Baixo SF1. Valores significativos ($p < 0,05$) estão em negrito. Fonte: Elaborado pela autora. 84

Tabela 10 – Contribuição proporcional das águas subterrâneas e da precipitação para o fluxo do rio (águas superficiais). SF1 = sub-bacia São Francisco 1. Desv. Pad = desvio padrão. P = precipitação; GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. Fonte: Elaborado pela autora. 86

Tabela 11 – Área proporcional de domínios hidrogeológicos. F = fraturado; F-Gr = fraturado-granular; F-K = fraturado-cárstico; K = cárstico; Gr = granular; SF1 = sub-bacia São Francisco 1. Fonte: Elaborado pela autora a partir das litologias de Fiume *et al.*, 2022. 86

Tabela A1 – Pontos de amostragem e composição isotópica de amostras do Rio São Francisco (Datum: WGS 1984). GD = graus decimais. Fonte: Kirchheim et al., 2022. 101

Tabela A2 – Composição hidroquímica das amostras de águas subterrâneas e superficiais (mEq. L⁻¹). GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. 104

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

Em Português:

BHRSF: Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco

ICMBio: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade

RSF: Rio São Francisco

SBG: Serviço Geológico do Brasil

SF1: Sub-bacia São Francisco 1

Em Inglês:

EL: Linha de evaporação

GMWL: Reta meteórica global

GNIP: Rede Global de Monitoramento Isotópico na Precipitação

GNIR: Rede Global de Monitoramento Isotópico em Rios

GW: Águas subterrâneas

IAEA: Agência Internacional de Energia Atômica

ICP-OES: Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

LMWL: Reta meteórica local

SW: Águas superficiais

TPW: Total de água precipitável

WMO: Organização Mundial de Meteorologia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 ÁREA DE ESTUDO	24
2.1 Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (BHRSF)	24
• Caracterização geral	24
• Clima e recursos hídricos	26
• Geologia e hidrogeologia	26
2.2 Sub-bacia São Francisco 1 (SF1)	27
• Caracterização geral	27
• Clima e recursos hídricos	29
• Geologia e hidrogeologia	30
3 REFERENCIAL TEÓRICO	32
3.1 Traçadores hidroquímicos	34
• Reações químicas na interação rocha-água	37
• Intemperismo de silicatos	39
• Intemperismo de carbonatos	40
• Intemperismo de sulfetos	40
3.2 Traçadores isotópicos	41
• Fracionamento isotópico	42
• Razões isotópicas e a notação delta	43
• Composição isotópica da precipitação	43
• Composição isotópica de águas superficiais	45
• Composição isotópica de águas subterrâneas	46
3.3 Aplicações de traçadores hidroquímicos e isotópicos	46
4 MÉTODOS	50
4.1 Amostragens e técnicas de campo	50
4.2 Técnicas de laboratório	58
• Técnicas hidroquímicas	58
• Técnicas isotópicas	58
4.3 Dados secundários	58
4.4 Análise de dados	59
• Erro de Balanço Iônico (EDBI)	59
• Estatística descritiva	59
• Classificação e evolução hidroquímica	60
• Avaliação da conectividade superficial-subterrânea	60
• Quantificação de fontes e modelo de mistura	61
5 MONITORAMENTO ISOTÓPICO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO (BHRSF)	62
5.1 Resultados e discussões	62
5.2 Conclusões	64
6 CONECTIVIDADE RIO-AQUÍFERO NA SUB-BACIA SÃO FRANCISCO 1 (SF1)	66
6.1 Resultados e discussões	66
• Características físico-químicas	66
• Assinaturas isotópicas de hidrogênio e oxigênio	70
• Evolução Hidroquímica	76
• Traçadores químicos e isótopos estáveis como proxies na interação águas superficiais-subterrâneas	79
• Contribuições proporcionais das fontes de água para o fluxo superficial	84
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	88

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
ANEXO – Resultados analíticos	100

1 INTRODUÇÃO

A água é essencial para a manutenção dos ecossistemas naturais e das sociedades humanas. No entanto, as mudanças climáticas e as atividades antrópicas têm impactado a disponibilidade e a qualidade dos recursos hídricos em escala global (Gleeson et al., 2020; He et al., 2021; Padrón et al., 2020; Wada et al., 2013; Zhou et al., 2022). O crescimento populacional e a expansão de agricultura irrigada, que responde por cerca de 70% do consumo global, pressionam ainda mais a demanda por água, colocando em risco a segurança hídrica de grandes populações (Abbott et al., 2019; Kummu et al., 2016; Liu et al., 2017; Mekonnen e Hoekstra, 2016; Vörösmarty et al., 2000). Nesse contexto, entender a natureza da conectividade rio-aquífero é fundamental para garantir segurança hídrica no presente e no futuro. Frequentemente interconectados (Winter et al., 1989), a superexploração de um desses sistemas pode impactar negativamente o outro, tanto em termos de quantidade, como de qualidade da água (Banks et al., 2011; Conant Jr et al., 2019; de Graaf et al., 2024; Zhang et al., 2016; Zipper et al., 2024).

No Brasil, a redução de vazão de rios devido à superexploração de aquíferos já foi constatada em diversas regiões, particularmente em áreas de agricultura intensiva ou de clima semiárido, com mais da metade dos rios do país sob risco de redução de vazão (Uchôa et al., 2024). Dentre os casos mais críticos, destaca-se a Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (BHRSF), uma das mais importantes bacias hidrográficas brasileiras, onde mais de 60% dos rios enfrentam essa ameaça, colocando em risco diversas atividades econômicas. Nesse cenário, reforça-se a urgência de uma gestão integrada de recursos hídricos que considere os fluxos entre sistemas superficiais e subterrâneos, com o auxílio de ferramentas capazes de quantificar tais interações.

A análise de traçadores ambientais, como os parâmetros físico-químicos (pH, CE, cátions e ânions) da água e os isótopos estáveis de hidrogênio (H) e oxigênio (O), constitui-se como abordagem eficiente para elucidar as interações entre fluxos superficiais e subterrâneos, e outros problemas hidrológicos complexos (Clark & Fritz, 1997; Coplen et al., 2000; Gat & Gonfiantini, 1981; Rozanski et al., 2001). Sua aplicação abrange a investigação de recarga de aquíferos e origens de águas superficiais e subterrâneas (Jasechko et al., 2014; Kreis et al., 2020; Li et al., 2019; Mao et al., 2021; Oliveira et al., 2022; Wright & Novakowski, 2019), a avaliação da conectividade entre sistemas hídricos (Kumar et al., 2019; Qu et al., 2023; Zhang et al., 2018), e a compreensão da evolução hidroquímica de uma região (Guo et al., 2023; Liu

& Yamanaka, 2012; Pradhan et al., 2022; Zhang et al., 2015; Zhao et al., 2018), fornecendo subsídios científicos para tomadas de decisão em gestão de recursos hídricos.

O monitoramento sistemático dos isótopos de H e O na precipitação é realizado globalmente desde 1961 pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e pela Organização Mundial de Meteorologia (WMO) por meio da Rede Global de Monitoramento Isotópico na Precipitação (GNIP), cujos dados estão disponíveis para pesquisas hidrológicas no portal WISER (<https://nucleus.iaea.org/wiser>). A partir de 2002, essa iniciativa foi ampliada com a criação da Rede Global de Monitoramento Isotópico em Rios (GNIR), voltada ao estudo de grandes bacias hidrográficas (Gibson et al., 2002; Halder et al., 2015). Ambas as redes operam por meio de colaborações voluntárias entre a IAEA, instituições parceiras e pesquisadores de diversos países. No Brasil, o Serviço Geológico do Brasil (SGB) coordena 24 estações ativas da GNIP em parceria com instituições nacionais, enquanto a GNIR encontra-se em fase piloto desde 2021, com operações iniciais nas bacias do Rio São Francisco e Coxim/Taquari (Kirchheim et al., 2022).

Este estudo apresenta os primeiros resultados do programa piloto de monitoramento isotópico realizado pelo SGB na BHRSF, com ênfase na avaliação da conectividade rio-aquífero na sub-bacia São Francisco 1 (SF1), localizada na região das cabeceiras do Rio São Francisco (RSF). A pesquisa abordou duas escalas distintas: (i) na BHRSF, foram realizadas exclusivamente análises isotópicas em amostras do RSF e seus principais afluentes coletadas em estação seca; enquanto (ii) em SF1, conduziu-se um monitoramento integrado de traçadores hidroquímicos e isotópicos ao longo de dois anos hidrológicos completos, abrangendo amostras mensais de precipitação, e sazonais de águas superficiais e subterrâneas. O componente isotópico do estudo em SF1 foi viabilizado através de um Projeto Coordenado de Pesquisa¹ da IAEA vinculado a esta instituição.

A BHRSF tem grande extensão territorial e percorre quatro domínios climáticos com regimes de precipitação distintos, incluindo o Semiárido brasileiro. Por sua importância estratégica, facilidade de acesso e características climatológicas, foi uma das bacias selecionadas para implementar o programa piloto de monitoramento em rios no Brasil. Já a SF1 contém as principais nascentes do RSF e abrange o Parque Nacional da Serra da Canastra, uma Unidade de Conservação Federal de Proteção Integral (Brasil, 1972) reconhecida por sua biodiversidade rica e beleza cênica, mas também por sua vulnerabilidade ambiental. SF1

¹ Coordinate Research Project (CRP F30059): “*Creation and establishment of the National Network of Isotopes in Rivers (GNIR) in Brazil*”

apresenta uma distribuição sazonal da precipitação, com verões úmidos e invernos secos, que favorece a aplicação de isótopos estáveis de H e O, e está inserida em um sistema aquífero predominantemente fraturado, com uma geologia complexa, ideal para o uso traçadores hidroquímicos.

Diversos estudos hidrogeoquímicos e hidrogeológicos, incluindo análises isotópicas, foram realizados na BHRSF (ANA, 2017; ANA, 2018; Da Silva Barbosa et al., 2020; Galvão et al., 2017; Lucon et al., 2020; Viglio e da Cunha, 2018), ampliando o entendimento dos processos hidrológicos e geoquímicos em diferentes áreas da bacia. Contudo, esses estudos se concentraram principalmente nos sistemas aquíferos cársticos e granulares, mais produtivos e demandados, enquanto os aquíferos fraturados, que correspondem a 68,3% da BHRSF (ANA, 2013), ainda são pouco explorados (*e.g.* Lima et al., 2023). Nesse sentido, este estudo se destaca por ser o primeiro a empregar isótopos estáveis em escala de detalhe na região das nascentes da BHRSF, e por investigar a conectividade rio-aquífero na região. Essa abordagem isotópica já demonstrou sua eficácia em estudos similares em outras bacias brasileiras (*e.g.* Batista et al., 2018; Santarosa et al., 2021).

Com base em análises isotópicas na BHRSF e análises hidroquímicas e isotópicas em SF1, este estudo tem como objetivos gerais (1) apresentar os primeiros resultados do monitoramento isotópico em escala regional na BHRSF e (2) investigar a conectividade rio-aquífero na sub-bacia SF1. Os objetivos específicos incluem (i) analisar a variação espacial da composição isotópica ao longo do RSF e seus principais afluentes na BHRSF; (ii) identificar os processos hidrogeoquímicos que controlam a assinatura das águas superficiais e subterrâneas no sistema fraturado de SF1; e (iii) quantificar as contribuições relativas da precipitação e do fluxo subterrâneo para a vazão fluvial em SF1. As principais questões científicas abordadas são: (a) Como varia espacialmente a composição isotópica na rede hidrográfica da BHRSF? (b) Que padrões hidroquímicos e isotópicos revelam a conectividade entre rios e aquíferos fraturados na região de SF1? (c) Qual a contribuição proporcional das fontes para a vazão fluvial em SF1? (d) Como a sazonalidade climática influencia essas dinâmicas?

A hipótese deste estudo é que a maior parte do fluxo superficial em SF1 é proveniente da precipitação recente. Se verdadeira, espera-se observar um reflexo claro da precipitação nas águas superficiais durante a estação úmida. Um modelo de mistura deve corroborar essa hipótese.

O texto da tese está organizado em: Capítulo 1 – Introdução; Capítulo 2 – Área de Estudo; Capítulo 3 – Referencial teórico; Capítulo 4 – Métodos; Capítulo 5 – Monitoramento

isotópico na BHRSF; Capítulo 6 – Conectividade rio-aquífero em SF1; Capítulo 7 – Considerações Finais; Referências bibliográficas e Anexo.

2 ÁREA DE ESTUDO

2.1 Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (BHRSF)

- **Caracterização geral**

O Rio São Francisco (RSF) é um dos mais importantes rios brasileiros. Nasce na região da Serra da Canastra, em Minas Gerais, e percorre cerca de 2.800 km até chegar à sua foz no Oceano Atlântico, na divisa entre Sergipe e Alagoas. Sua bacia hidrográfica, de cerca de 640.000 km², corresponde a 7,5% do território nacional e abastece aproximadamente 16 milhões de pessoas em 521 municípios (IBGE, 2011).

A Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (BHRSF) abrange sete unidades da federação (Minas Gerais, Bahia, Goiás, Pernambuco, Sergipe, Alagoas e o Distrito Federal) e 34 sub-bacias (CBH-SF1, 2021) (Figura 1a). É dividida em quatro regiões fisiográficas (Alto, Médio, Sub-Médio e Baixo São Francisco) com características topográficas, climáticas, sociais e econômicas distintas (Figura 1b). Em sua margem direita, destacam-se os rios Paraopeba, das Velhas e Verde Grande e, na margem esquerda, os rios Paracatu, Urucuia, Carinhanha, Corrente e Grande (Figura 1c).

Abrangendo os biomas Cerrado (Savana brasileira) e Caatinga (Semiárido brasileiro), a BHRSF naturalmente enfrenta secas prolongadas (Santos et al., 2019) devido a suas condições climáticas (Figura 1d). A BHRSF contém áreas críticas de produção agrícola que dependem de água subterrânea para irrigação, especialmente durante a estação seca (ANA, 2021a). Também marcada pela existência de grandes reservatórios para a geração de energia hidrelétrica, abastecimento público e regularização de vazão, correspondendo a 12% da capacidade de armazenamento de energia do Brasil e 96,9% da capacidade do Nordeste (ONS, 2023).

A agricultura irrigada representa o maior uso consuntivo da BHRSF, e representa cerca de 76,5% das retiradas. O segundo uso mais importante é o abastecimento urbano (11,2%), concentrado principalmente na região metropolitana de Belo Horizonte, seguido por demanda animal (3,7%), mineração (3,2%), indústrias (2,9%), abastecimento rural (1,3%) e resfriamento de termelétricas (1,2%) (ANA, 2021c).

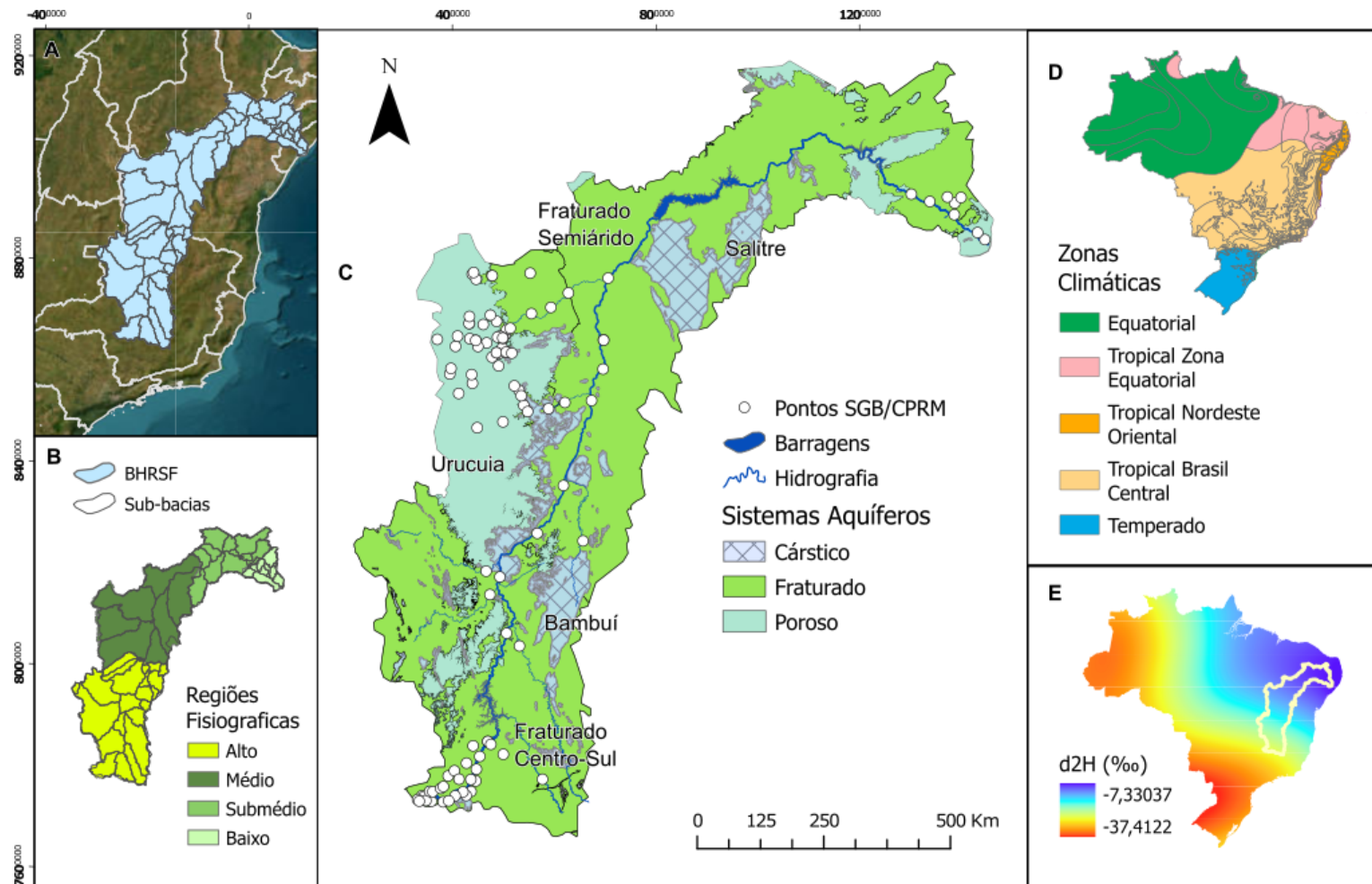


Figura 1 – A. Localização da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (BHRSF), com destaque para as sub-bacias (CBH-SF1, 2021). B. Mapa de divisão fisiográfica da BHRSF (CBHRSF, 2025). C. Mapa hidrogeológico simplificado da BHRSF (ANA, 2013), mostrando os pontos de amostragem do Serviço Geológico Brasileiro (SGB/CPRM). D. Mapa climático do Brasil (IBGE, 2002). E. Mapa de distribuição isotópica de $\delta^2\text{H}$ do Brasil (Gastmans et al., 2021). **Fonte:** Elaborado pela autora.

- **Clima e recursos hídricos**

De acordo com a classificação climática Köppen-Geiger, a BHRSF apresenta quatro domínios climáticos principais. No Alto RSF, o clima é tropical de savana com inverno mais seco (Aw, em inglês); no Médio RSF, tropical de savana (Aw) e semiárido quente (BSh); no Sub-Médio RSF, semiárido quente (BSh); e no Baixo RSF, tropical de savana com verão mais seco (As) (Peel et al., 2007).

Devido às diferenças climáticas em cada região fisiográfica, o volume médio de precipitação anual é variável. No Alto RSF, é de 1395 mm.ano⁻¹; no Médio RSF, é de 918 mm.ano⁻¹; no Sub-Médio RSF, de 526 mm.ano⁻¹; e no Baixo RSF, de 749 mm.ano⁻¹. Em toda a bacia, a média anual é 938 mm.ano⁻¹, com temperatura média variando entre 18 °C e 27 °C (Lucas et al., 2021). A disponibilidade hídrica superficial em toda a bacia corresponde a uma vazão média de 2.769 m.s⁻¹, e a uma vazão Q₉₅ = 800 m.s⁻¹ (CBHRSF, 2016).

De modo geral, a distribuição espacial da composição isotópica na precipitação exibe um gradiente de enriquecimento de oeste para leste (Figura 1e).

- **Geologia e hidrogeologia**

A BHRSF está inserida no Cráton do São Francisco (Arqueano) e na Faixa Brasília (Proterozoico Superior) e contém, em sua porção central, a bacia sedimentar intracratônica do São Francisco. Esta é preenchida, predominantemente, por rochas sedimentares proterozóicas do Supergrupo Espinhaço e dos Grupos Arai, Paranoá, Macaúbas e Bambuí, cobertas por rochas sedimentares permo-carboníferas do Grupo Santa Fé, e eocretácicas do Grupo Areado, por rochas vulcânicas neocretácicas do Grupo Mata da Corda, e por arenitos de idade neocretácica do Grupo Urucuia. Na área de ocorrência dos depósitos fanerozoicos, utiliza-se o termo Bacia Sanfranciscana (Zalán & Silva, 2007).

Na BHRSF ocorrem três grandes domínios hidrogeológicos: fraturado, cárstico e granular (ou poroso). O domínio fraturado predomina na bacia, ocupando cerca de 66% da sua área, e é representado pelos sistemas Fraturado Centro-Sul e Fraturado Semi-Árido, principalmente. O domínio cárstico ocupa 9% da área da bacia, e tem como principais representantes os sistemas aquíferos Bambuí e Salitre. O domínio poroso ocupa 25% da bacia, e é representado principalmente pelos sistemas Urucuia-Areado, Marizal e Barreiras (Diniz et al., 2014) (Figura 1c).

2.2 Sub-bacia São Francisco 1 (SF1)

- **Caracterização geral**

São Francisco 1 (SF1) é a sub-bacia mais à montante da BHRSF, e contém as suas principais nascentes. SF1 também pode ser denominada Bacia Hidrográfica dos Afluentes do Alto São Francisco (Minas Gerais, 2004). Com 14.155 km², cerca de 6% da área total da BHRSF, SF1 é uma das 36 Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UPGRHs) do estado de Minas Gerais (CERH-MG, 2010) (Figura 2a), unidades físico-territoriais com que orientam as aplicações da Política Estadual de Recursos Hídricos (PERH; Minas Gerais, 1999) e da Política Nacional de Recursos Hídricos do Brasil (PNRH; Brasília, 1997).

SF1 abrange desde o alto curso do Rio São Francisco, no município de São Roque de Minas, até a confluência com o Rio Pará, entre os municípios de Martinho Campos e Abaeté (Figura 2b). Com relação ao relevo, SF1 é subdividida em Alto, Médio e Baixo SF1 (CBH-SF1, 2022; IGAM, 2022). O Alto SF1 possui relevo montanhoso a fortemente ondulado. Engloba as nascentes do RSF, localizadas a 1450 m de altitude, e as bacias dos rios Santo Antônio, Samburá e Ajudas e do Ribeirão Sujo. Na região das nascentes, está localizado o Parque Nacional da Serra da Canastra (MG), uma Unidade de Conservação Federal (Brasil, 1972). No Médio SF1, o relevo é ondulado, e estão contidas as bacias dos rios Bambuí, Perdição, Santana São Miguel, e Ribeirão dos Patos. Já no Baixo SF1, o relevo é mais plano, com a formação de meandros e lagoas marginais típica de planícies. A região compreende as bacias dos ribeirões da Estiva, Jorge Grande, dos Porcos e dos Veados, e do Rio do Jacaré. O exutório está localizado a 580 m de altitude (Figura 2c).

A UPGRH-SF1 engloba 29 municípios e uma população total de 260.698 habitantes, dos quais 228.589 (87,7%) correspondem à população urbana, e 32.109 (12,3%) à população rural (IBGE, 2011). Os municípios mais populosos são Formiga, Lagoa da Prata, Bom Despacho e Arcos, com mais de 30.000 habitantes. Os demais possuem menos que 10.000 habitantes. Com relação ao uso do solo, segundo o Projeto MapBiomass (2021), mais de 70% do território é utilizado para atividades de pastagem e agricultura, incluindo lavouras permanentes e temporárias de culturas como café, cana de açúcar, soja e feijão.

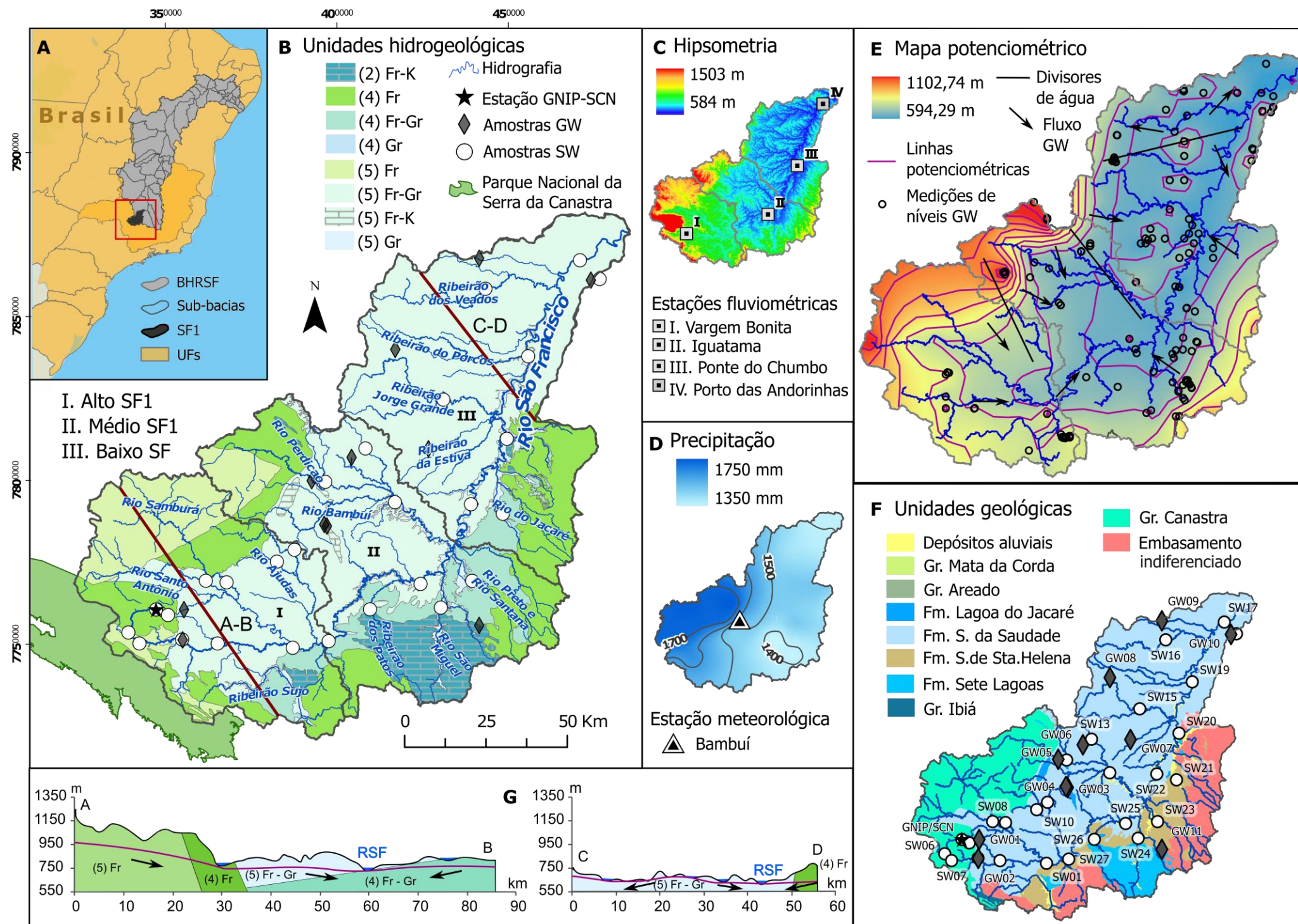


Figura 2 – A. Localização BHRSF com destaque para SF1. B. Mapa hidrogeológico simplificado de SF1, mostrando pontos de amostragem. Classificação do aquífero: Fr = fraturado; Gr = granulado; K = cárstico; Fr-Gr = granular fraturado; Fr-K = cárstico fraturado. Classificação de produtividade: (1) Muito alta; (2) Alta; (3) Moderada; (4) Geralmente baixa, mas localmente moderada; (5) Geralmente muito baixa, mas localmente baixa; (6) Baixa produtividade ou não aquíferos (Fiume et al., 2022). C. Mapa hipsométrico (Fiume et al., 2022) com estações hidrométricas (ANA, 2021b; códigos: 40025000, 40050000, 40070000 e 40100000). D. Mapa de precipitação (modificado de Fiume et al., 2022) indicando a estação meteorológica de Bambuí utilizada como referência neste estudo (ANA, 2021b; código: 2045001). E. Mapa potenciométrico construído a partir de medições de nível de água de poços de abastecimento cadastrados no SIAGAS (SGB, 2024). GW = água subterrânea. F. Mapa geológico simplificado (Fiume et al., 2022). Gr. = Grupo; Fm. = Formação; S. da Saudade = Serra da Saudade; S. de Sta. Helena = Serra de Santa Helena. G. Seções hidrológicas. RSF = Rio São Francisco. **Fonte:** Elaborado pela autora.

- **Clima e recursos hídricos**

De acordo com a classificação climática Köppen-Geiger, SF1 corresponde aos climas subtropical úmido com inverno seco (Cwa, em inglês) e subtropical de montanha com inverno seco (Cwb, em inglês) (Peel et al., 2007), com precipitação anual média de cerca de 1500 mm. A precipitação tem padrão sazonal influenciado pela Zona de Convergência do Atlântico Sul e concentra mais de 60% do volume anual durante a estação úmida, de outubro a março, na primavera e verão do Hemisfério Sul. De abril a setembro ocorre a estação seca (Gan et al., 2009; Reboita et al., 2010; Reboita et al., 2012) (Figura 3). Neste cenário é de se esperar que a taxa de recarga de águas subterrâneas seja mais alta na estação úmida, como na maior parte dos climas tropicais (Jasechko et al., 2014). O volume de precipitação decresce espacialmente de sudoeste para nordeste (Figura 2d). Em fevereiro, mês mais quente, a temperatura média é 24°C, e em julho, mês mais frio, é 18°C.

A disponibilidade hídrica total em SF1 corresponde a uma vazão Q_{95} de 59,94 m.s⁻¹. A descarga específica média é máxima em janeiro ($Q = 42,2 \text{ L.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$) e mínima em setembro ($Q = 7,5 \text{ L.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$). A demanda total, considerando fontes superficiais e subterrâneas, é de 5,40 m.s⁻¹ em toda SF1, sendo a irrigação o uso mais preponderante (66% do total), seguida pelo abastecimento público (11%), indústria (9%), criação animal (8%), consumo humano (3%) e mineração (1%). Com relação ao balanço hídrico, a maior parte da sub-bacia apresenta baixo comprometimento da sua disponibilidade IGAM (2022).

No que concerne à gestão, segundo o Plano Diretor de Recursos Hídricos (CBH-SF1, 2022; IGAM, 2022), dos seis instrumentos da PNRH, apenas a outorga está plenamente implementada. O Plano de Recursos Hídricos está em fase inicial de execução, o Sistema de Informações está em implementação, e ainda não haviam sido implementados o enquadramento de corpos de água de domínio estadual e a cobrança pelo uso da água.

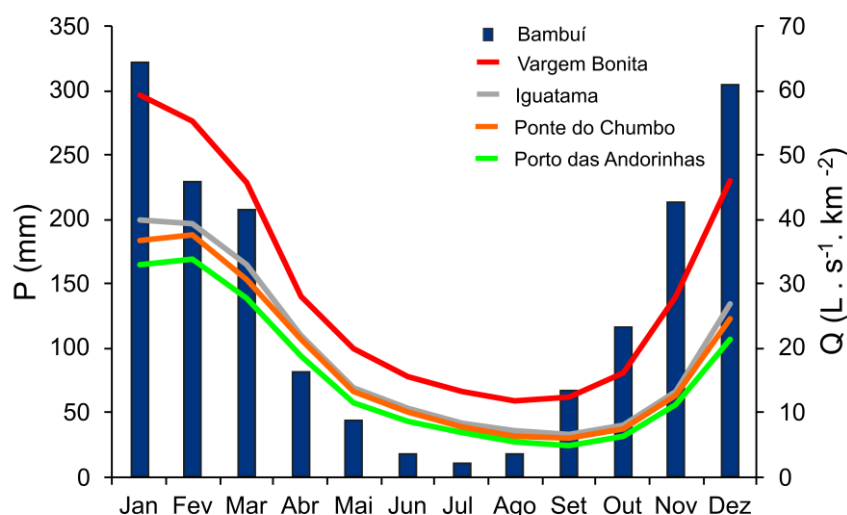


Figura 3 – Precipitação média anual (P) e vazão específica média (Q). Séries temporais de P (1941 a 2020) da estação Bambuí (retângulos azuis), e séries temporais de Q (1925 a 2020) das estações Vargem Bonita, Iguatama, Ponte do Chumbo e Porto das Andorinhas (ANA, 2021b). **Fonte:** Elaborado pela autora.

• Geologia e hidrogeologia

Em SF1, ocorrem as seguintes unidades estratigráficas: Embasamento Indiferenciado, Grupo Canastra, Grupo Ibiá, Grupo Bambuí, Grupo Aerado, Grupo Mata da Corda e Depósitos Aluviais (Figura 2f). O Embasamento Indiferenciado, que data do Arqueano ao Paleoproterozoico, engloba vários litotipos como gnaisses, xistos, granitos, quartzitos, migmatitos e rochas metapelíticas e metavulcânicas das Províncias Tocantins, Mantiqueira e São Francisco. Os grupos Ibiá e Canastra, da Província Brasília Meridional, datam do Neoproterozoico (Criogeniano), e consistem principalmente por rochas metamórficas como filitos, quartzitos, metadiamictitos, xistos e ocorrências de formações ferríferas (Fiume et al., 2022).

O Grupo Bambuí, da Bacia do São Francisco, do Ediacarana, inclui as formações Sete Lagoas, Serra de Santa Helena, Lagoa do Jacaré e Serra da Saudade. As fms. Sete Lagoas e Lagoa do Jacaré, de natureza carbonática, são compostas por carbonatos e dolomitos, e carbonatos com lentes pelíticas associadas, respectivamente. Já as fms. Serra de Santa Helena e Serra da Saudade, de natureza terrígena, são compostas por siltitos laminados e argilitos arcoseanos, e siltitos e argilitos com lentes carbonáticas, respectivamente. Os grupos Aerado e Mata da Corda, da Bacia San Franciscana, do Cretáceo, são compostos por arenitos, siltitos, folhelhos e conglomerados, e rochas vulcânicas, conglomerados vulcânicos, arenitos, e rochas máficas e ultramáficas, respectivamente. Já os Depósitos Aluviais, do Cenozoico, são compostos por sedimentos inconsolidados como argila, silte, areia e cascalho (Fuime et al., 2022).

SF1 é dividida em domínios hidrogeológicos fraturados, granulares e mistos (fraturados-granulares e fraturados-cársticos), com produtividade baixa a muito baixa (Figura 2b). O domínio fraturado-granular ocupa a maior parte da sub-bacia e está representado pelos litotipos terrígenos do Grupo Bambuí, constituindo o Sistema Aquífero Bambuí. A segunda maior ocorrência é do domínio fraturado, constituído pelos litotipos do Embasamento Indiferenciado e dos grupos Canastra e Ibiá. Em seguida, ocorre o domínio fraturado-cárstico, representado pelas litologias carbonáticas do Grupo Bambuí. Por fim, ocorre apenas localmente o domínio granular, representado pelos grupos Aerado e Mata da Corda, e pelos Depósitos Aluviais (Fuime et al., 2022). Por causa da baixa produtividade, os aquíferos fraturados e os mistos são considerados simplesmente como “fraturados”.

O mapa potenciométrico mostra a distribuição espacial dos níveis de águas subterrâneas em SF1 (Figura 2e). As cargas hidráulicas mais elevadas ocorrem nas bordas da sub-bacia, especialmente nas regiões do Alto e Médio SF1, e decrescem em direção ao canal principal do RSF. As seções hidrológicas do Alto (A-B) e Baixo SF1 (CD) mostram os domínios fraturado-granular e fraturado (Figura 2g).

O Atlas Geoquímico da Bacia do Rio São Francisco em Minas Gerais (Viglio & Cunha, 2018) indica que as águas superficiais em SF1 possuem baixa mineralização, com pH geralmente neutro a levemente ácido, e abundância catiônica de $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} \geq \text{K}^+$. Para ânions, a abundância é $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \geq \text{SO}_4^{2-}$. As águas subterrâneas apresentam uma mineralização um pouco mais alta que as águas superficiais, com pH neutro a levemente ácido abundância catiônica de $\text{Mg}^{2+} \geq \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ \gg \text{K}^+$ e aniônica de $\text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-} \geq \text{NO}_3^-$. Não foram reportadas alterações na qualidade da água.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

As águas superficiais interagem com as águas subterrâneas em quase todos os tipos de paisagens e condições climáticas da Terra. No entanto, essas interações são difíceis de quantificar (Winter, 1989). A conectividade entre rios e aquíferos é parte crucial do ciclo hidrológico, impactando tanto a quantidade quanto a qualidade da água (Banks et al., 2011; Conant Jr et al., 2019; Zhang et al., 2016). Em um contexto de crescentes pressões antrópicas e mudanças climáticas, compreender essa conectividade é essencial para garantir a segurança hídrica em escala local e global.

Dentre as diversas ferramentas disponíveis para elucidar as interações entre águas superficiais e subterrâneas, como técnicas hidrométricas e geofísicas (*e.g.* Brodie et al., 2007; Ma et al., 2024), as técnicas hidroquímicas, em especial a análise de traçadores ambientais, destacam-se pela sua relativa facilidade de aplicação a uma grande variedade de problemas hidrogeológicos. Antes de aprofundar o tema dos traçadores ambientais e suas aplicações, faz-se necessário apresentar brevemente o ciclo hidrológico e os processos naturais que ocorrem durante a interação entre águas superficiais e subterrâneas.

O ciclo hidrológico corresponde ao movimento contínuo da água sobre a superfície terrestre, em subsuperfície e na atmosfera (Winter, 1989). Nos oceanos, maiores reservatórios de água superficial do planeta, e maiores fontes de vapor atmosférico, a água aquecida pelo sol evapora, e passa a integrar a atmosfera. Em condições apropriadas, o ar úmido se condensa, formando gotículas e nuvens, que crescem por condensação e por colisão umas com as outras, para enfim caírem das nuvens como precipitação (Poeter et al., 2020).

Ao atingir os continentes, a precipitação pode percorrer diferentes caminhos. Pode escoar diretamente para corpos hídricos continentais ou para o oceano na forma de escoamento superficial, pode se infiltrar na camada mais superficial do solo, a zona vadosa, para ser absorvida pelas raízes das plantas e retornar para a atmosfera por evapotranspiração, ou pode se infiltrar profundamente, recarregando os reservatórios subterrâneos (Berner & Berner, 1996; Fetter, 2018) (Figura 4).

Eventos curtos de precipitação, em geral, fornecem umidade somente para a zona vadosa, sem infiltrar profundamente. Para que a água infiltre até a zona saturada, onde os espaços vazios do solo ou da rocha (porosidade) estão completamente preenchidos por água, e recarregue os aquíferos ou reservatórios subterrâneos, os eventos de precipitação

precisam ter intensidade e duração suficientes para compensar as perdas na zona vadosa (Poeter et al., 2020). Uma vez recarregadas, as águas subterrâneas fluem lentamente nos aquíferos em direção às zonas de descarga. Nessas zonas, a água subterrânea retorna à superfície na forma de nascentes ou alimentando corpos de água superficial. As zonas de descarga são, portanto, manifestações superficiais da conexão com as águas subterrâneas (Poeter et al., 2020).

Águas superficiais podem ter origem tanto no escoamento direto da precipitação, como ocorre durante as estações úmidas, quanto na contribuição lenta e constante do fluxo subterrâneo (Poeter et al., 2020). Uma parte pode ainda estar relacionada a intervenções antrópicas, como drenagens agrícolas e descargas de estações de tratamento de água e de indústrias. Embora possam ter múltiplas fontes, a descarga de águas subterrâneas é geralmente a mais importante, sendo a principal responsável por manter a perenidade dos rios durante as estações secas (Winter et al., 1998). Essa descarga subterrânea, referida como fluxo de base, representa globalmente cerca de 60% do fluxo superficial (Xie et al., 2024).

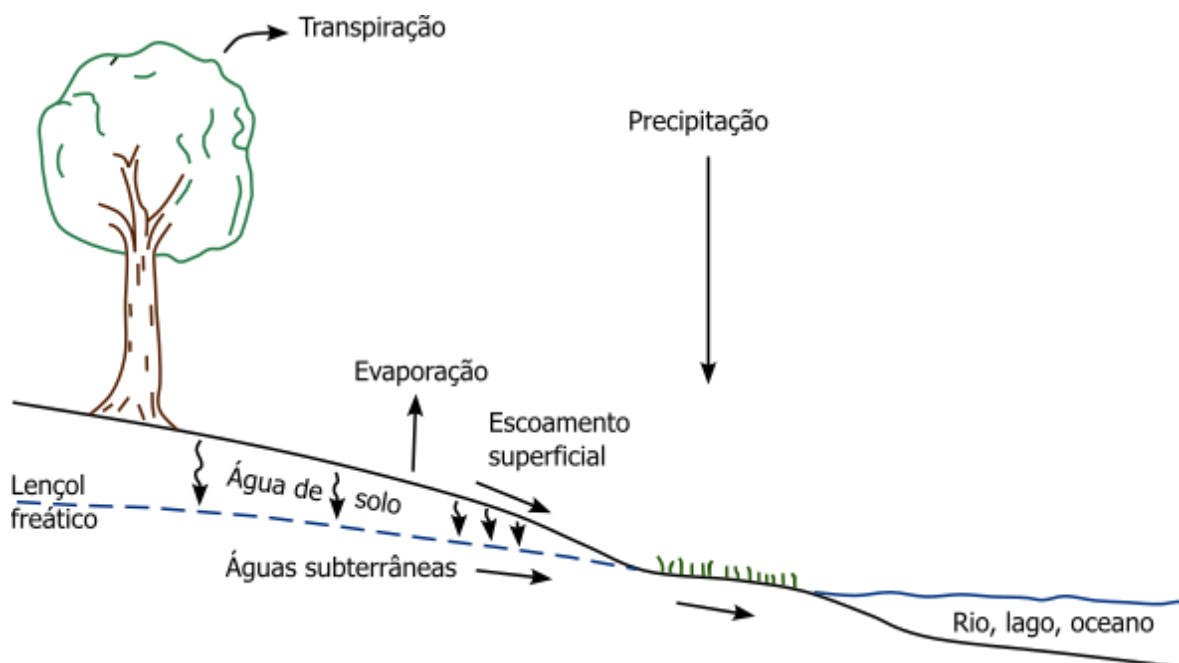


Figura 4 – Caminhos da água próximo à superfície. **Fonte:** Adaptada e traduzida de Berner & Berner (1996).

Os traçadores ambientais são constituintes químicos que ocorrem de forma natural, ou como resultado de atividades antrópicas, em diversos compartimentos ambientais (Cook, 2020). Em hidrogeologia, a análise de traçadores permite o rastreamento dos movimentos e fluxos das águas, em especial de águas subterrâneas, onde a concentração de elementos dissolvidos é geralmente maior.

Existem diversos tipos de traçadores ambientais com diferentes aplicações em hidrogeologia. Os constituintes hidroquímicos comuns (ph, CE, cátions e ânions) são utilizados, por exemplo, para identificar fontes e misturas de águas subterrâneas. Os isótopos estáveis, por sua vez, principalmente de hidrogênio (^1H , ^2H) e oxigênio (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O), fornecem informações sobre mudanças de fase (evaporação e condensação), e permitem interpretar uma série de fenômenos ao longo do ciclo hidrológico, como recarga de aquíferos e origens de fluxos. Já os traçadores radioativos (como ^{14}C e ^3H) e radiogênicos (^3He , ^4He), bem como os marcadores de eventos (^3H , clorofluorcarbonetos – CFCs) são utilizados, por exemplo, para obter a idade das águas subterrâneas (Cook, 2020). Em interpretações mais robustas, é comum que mais de um tipo de traçador seja empregado (Banks et al., 2011; Da Silva Barbosa et al., 2020; Galvão et al., 2017; Guo et al., 2023; Kreis et al., 2020; Lima et al., 2023; Liu & Yamanaka, 2012; Lucon et al., 2020; Oliveira et al., 2022; Pradhan et al., 2022; Zhao et al., 2018).

3.1 Traçadores hidroquímicos

A água que entra em contato com rochas e solos nos ambientes superficiais e subterrâneos reage quimicamente com os minerais, em um conjunto de reações denominadas de intemperismo. O intemperismo decompõe as rochas, formando os solos e liberando íons que modificam a composição química das águas nesses ambientes.

A composição química de águas naturais deriva de duas fontes principais, a precipitação atmosférica e a interação rocha-água. Secundariamente, a evaporação pode atuar concentrando essa composição (Elango & Kannan, 2007). Normalmente, mais de 90% da composição hidroquímica é atribuída a 8 íons, também chamados de elementos maiores: sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), além da sílica, (SiO_2), uma espécie não iônica. Os elementos maiores estão quase sempre presentes em concentrações acima de 1 mg.L^{-1} , podendo alcançar mais de 1000 mg.L^{-1} , dependendo da geologia, intensidade das reações de intemperismo e condições climáticas locais. Outros íons importantes incluem ferro (Fe^{2+}), nitrato (NO_3^-), estrôncio (Sr^{2+}), bário (Ba^{2+}), fluoreto (F^-) e fosfato

(PO_4^{3-}), presentes como elementos menores e traço, com concentrações entre $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e 10 mg.L^{-1} , e menores que $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente (Fetter, 2018). Aerossóis oceânicos, particulados vulcânicos, poeira continental, e produtos de atividades antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis, uso de agroquímicos e insumos industriais, também podem compor a química da água (Poeter et al., 2020).

As concentrações de sólidos totais dissolvidos (STD) oferecem uma visão preliminar sobre a intensidade da interação rocha-água antes de se interpretar as reações químicas envolvidas (Elango & Kannan, 2007). Um exemplo são os diagramas de dispersão de STD vs. $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ e STD vs. $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ (Gibbs, 1970), que ajudam a identificar as principais fontes de solutos na área a ser investigada: precipitação, interação rocha-água e evaporação (Figura 5).

Para classificar grupos ou fácies hidroquímicas, a composição total dos elementos maiores pode ser representada em diagramas trilineares, como o diagrama de Piper (1944) (Figura 6). No diagrama, as porcentagens de espécies iônicas são representadas em dois triângulos que indicam a concentração de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} e $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) e de ânions ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} e $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$), e que se combinam em um losango central. As fácies hidroquímicas podem ser classificadas em bicarbonatadas cálcicas (Ca-HCO_3), bicarbonatadas cálcicas e magnesianas (Ca-Mg-HCO_3), cloretadas cálcicas (Ca-Cl), bicarbonatadas sódicas (Na-HCO_3), cloretadas sódicas (Na-Cl), sulfatadas cálcicas (Ca-SO_4) e sulfatadas sódicas (Na-SO_4), sendo as bicarbonatadas (cálcicas, magnesianas e sódicas) as mais comuns em rios de regiões tropicais (Weninger, 1985).

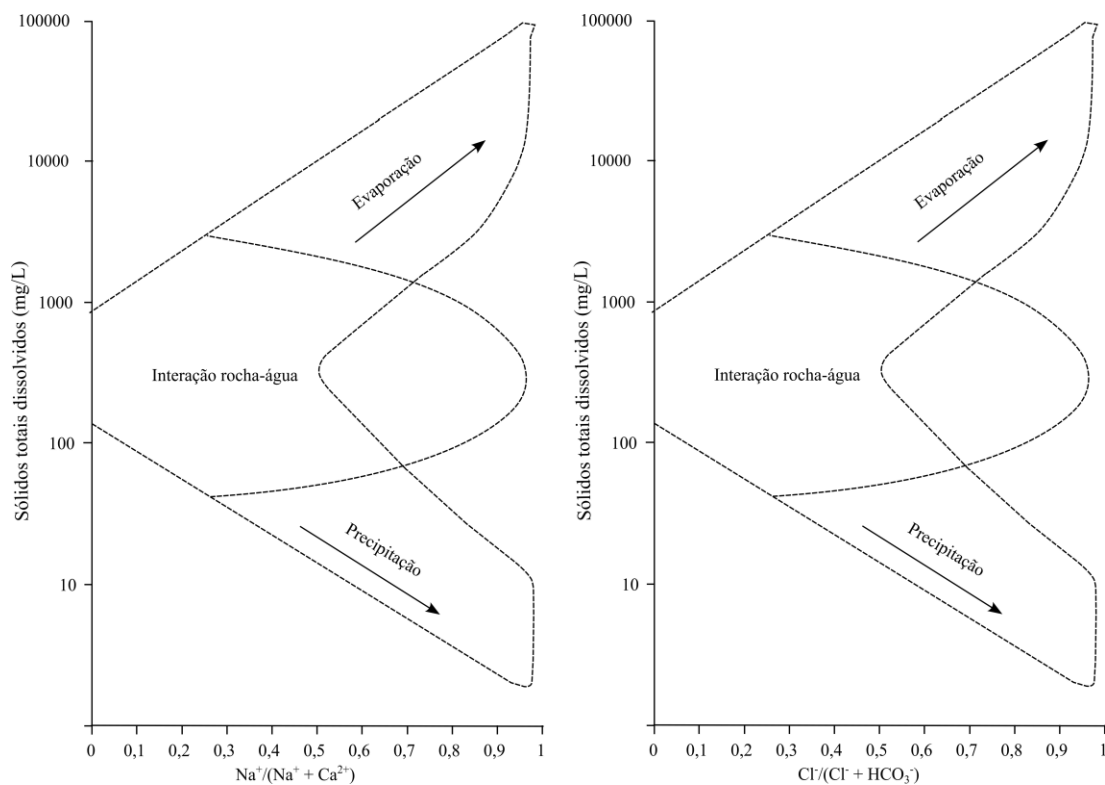


Figura 5 – Diagramas de interação rocha-água. TDS vs. $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ e TDS vs. $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$.
Fonte: Adaptada e traduzida de Gibbs (1970).

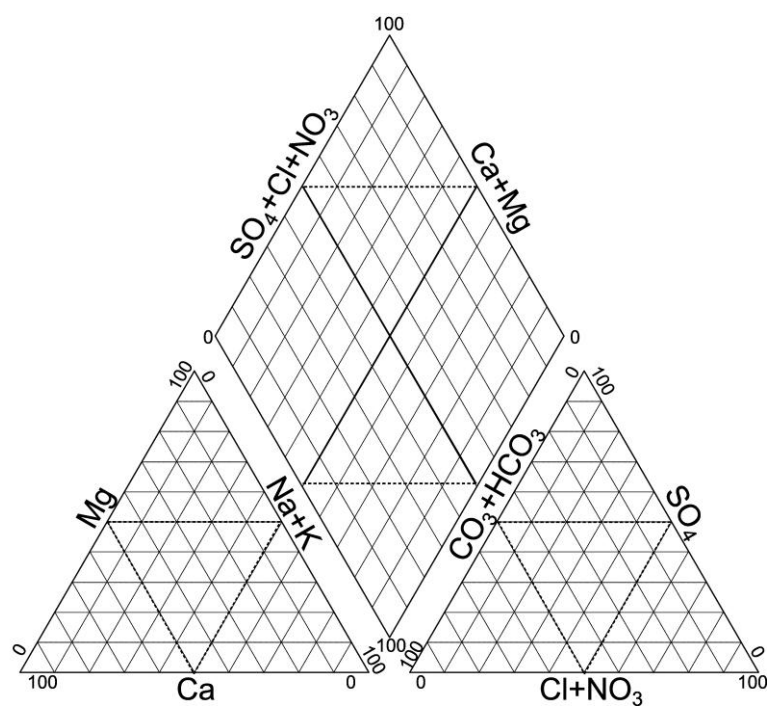


Figura 6 – Diagrama de classificação hidroquímica (Piper, 1944).

- **Reações químicas na interação rocha-água**

As reações da interação rocha-água estão condicionadas a uma série de fatores físicos e químicos, como pH da solução, pressão parcial das fases gasosas dissolvidas, presença de microorganismos, duração da interação e vulnerabilidade natural ao intemperismo dos minerais envolvidos (Fetter, 2018). Em linhas gerais, evaporitos, sulfetos, carbonatos e silicatos primários sofrem intemperismo mais facilmente, enquanto os silicatos secundários e os óxidos são mais resistentes a essas reações (Berner & Berner, 1996) (Tabela 1).

Tabela 1 – Vulnerabilidade dos principais grupos minerais ao intemperismo em ordem decrescente. **Fonte:** Adaptada e traduzida de Berner & Berner, 1996.

Grupo Mineral	Exemplos
Evaporitos	Halita, gipsita, anidrita
Sulfetos	Pirita
Carbonatos	Calcita, dolomita
Silicatos primários*	Vidro vulcânico, olivina, plagioclásios, anfibólios, micas, feldspatos
Silicatos primários*	Quartzo
Silicatos secundários**	Esmectita, caulinita
Óxidos	Gibbsita, hematita, goethita

*Obs.: A vulnerabilidade ao intemperismo pode variar de acordo com o tamanho do grão, condições climáticas, entre outros fatores. *Silicatos primários: formados diretamente pela cristalização do magma.*

*** Silicatos secundários: formados pelo intemperismo de minerais primários.*

As reações de intemperismo são classificadas de acordo com a substância agressora e com a natureza da dissolução. As substâncias agressoras incluem ácidos do solo, oxigênio (O₂) dissolvido e água. Quando o mineral primário se dissolve completamente na presença da substância agressora, a dissolução. Quando a dissolução resulta em precipitação e formação de minerais secundários, ela é incongruente.

Minerais carbonáticos, como calcita e dolomita, geralmente sofrem dissolução congruente ao se dissolverem em ácidos. O mesmo ocorre com os minerais evaporíticos, como halita, gipsita e anidrita, que se dissolvem completamente na presença de água. Em silicatos, a dissolução é geralmente incongruente, formando minerais secundários como os argilominerais. Nesse grupo, Ca, Na e Mg são mais móveis, Si e K são intermediários, e Al e Fe permanecem praticamente imóveis no solo. Assim, minerais como plagioclásios (Na-Ca) e silicatos de Mg (piroxênios e anfibólios) sofrem intemperismo mais rápido, enquanto minerais potássicos como biotita, muscovita e K-feldspatos são dissolvidos

mais lentamente. Os silicatos de Al, Fe e Si (albita e caulinita) tendem a formar minerais secundários (Berner & Berner, 1996).

A reação de intemperismo mais simples é a dissociação aquosa de um sal inorgânico, como cloreto de sódio (NaCl), em íons livres de Na^+ e Cl^- , que se tornam disponíveis para participar de outras reações (Fetter, 2018). As reações ácido-base são igualmente simples, envolvendo a transferência de íons de hidrogênio (H^+) para a água. Em uma solução, a concentração de íons livres de H^+ é medida pelo pH. Valores baixos de pH, que caracterizam soluções ácidas, indicam uma alta concentração de íons H^+ , enquanto valores altos de pH, que caracterizam soluções básicas, correspondem a uma baixa concentração de H^+ .

Reações de dissolução liberam íons para a solução na presença de ácidos, e as reações de precipitação resultam na formação de novos minerais a partir de íons dissolvidos (Winter, 1989). Em cavernas carbonáticas, a dissolução de calcita pode ser seguida de precipitação. Esse fenômeno ocorre quando o mineral é dissolvido até o ponto de supersaturação, e começa a precipitar. Ao longo de vias de fluxo de água, a calcita das rochas é dissolvida pelo ácido carbônico, liberando Ca^{2+} e HCO_3^- para a solução. Se a caverna estiver conectada à atmosfera, ela perde CO_2 , provocando supersaturação em CaCO_3 seguida de precipitação, formando estalagmites, estalactites e outros depósitos típicos de cavernas (Elango & Kannan, 2007).

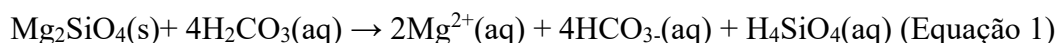
Sorção é um processo no qual íons ou moléculas dissolvidos na água tornam-se aderidos a superfícies sólidas. A reação inversa, com liberação de produtos sorvidos na água, é denominada dessorção (Winter, 1989). A sorção está relacionada à capacidade das argilas, que possuem carga negativa, de reter cátions, que podem ser nutrientes essenciais, como Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , ou poluentes, como metais pesados. Nesse sentido, as argilas podem atuar como "filtros naturais", impedindo a contaminação de águas subterrâneas. A troca iônica é um tipo de adsorção / dessorção (Elango & Kannan, 2007), que pode ser descrita como uma absorção preferencial de certos íons, concomitante a perda seletiva de outros (Fetter, 2018). Pode ocorrer entre cátions e ânions, mas é mais comum que ocorra entre cátions. Um exemplo é a troca de íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} por Na^+ na superfície de um sólido, resultando em uma diminuição na quantidade de Ca^{2+} e Mg^{2+} , e em um aumento de Na^+ na solução.

As reações de oxidação-redução (redox) ocorrem quando há troca de elétrons entre solutos. Nessas reações, a oxidação (perda de elétrons) de certos elementos é acompanhada pela redução (ganho de elétrons) de outros elementos, isto é, ocorre uma

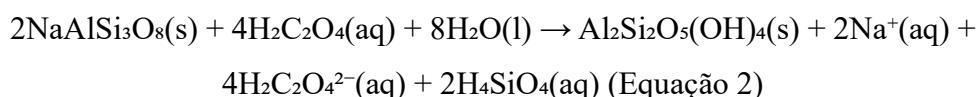
mudança na valência das espécies envolvidas (Fetter, 2018; Winter, 1989). Alguns exemplos de reações redox são a oxidação do ferro ferroso (Fe^{2+}) para ferro férrico (Fe^{3+}) na presença de O_2 dissolvido na água, e a redução bacteriana do sulfato (SO_4^{2-}) para sulfeto (HS^-) durante a oxidação da matéria orgânica na presença de CO_2 .

- **Intemperismo de silicatos**

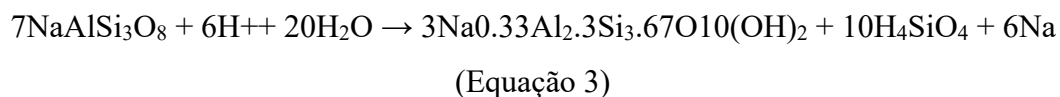
Em silicatos, a dissolução congruente é rara e ocorre em minerais com baixo teor de ferro como algumas formas de olivina, anfíbios e piroxênios. Um exemplo é a fosterita (Mg_2SiO_4), uma olivina, cuja dissolução congruente na presença de ácido carbônico (H_2CO_3), liberando íons de Mg^{2+} e HCO_3^- , é representada pela equação (Equação 1). Vale destacar que a sílica dissolvida é representada como H_4SiO_4 (ácido ortossílico):



Em contrapartida, na maior parte dos silicatos, em especial nos que contêm Al, a dissolução é incongruente, resultando na formação de óxidos de ferro e/ou minerais argilosos, e íons livres. Um exemplo é o Na-plagioclásio, ou albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), que gera caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), um argilomineral, e íons livres de Na^+ , sob ataque de ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Equação 2):



A albita também pode sofrer hidrólise, isto é, decompor por adição de água, gerando gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), um hidróxido de alumínio, e íons livres de Na^+ (Equação 3):

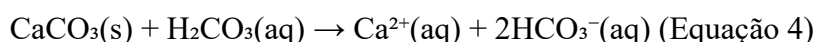


Assim, o intemperismo de silicatos contribui para a liberação de nutrientes essenciais como Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} nas águas, e resulta na formação de minerais secundários. Essa dissolução promove ainda a conversão do carbono biológico,

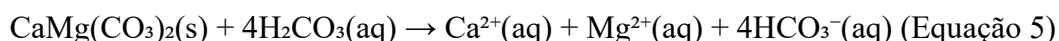
proveniente de ácidos carbônicos ou orgânicos, em bicarbonato (HCO_3^-) dissolvido, em geral o ânion mais abundante em águas naturais (Berner & Berner, 1996).

- **Intemperismo de carbonatos**

Em carbonatos, a dissolução é normalmente congruente. Para a calcita (CaCO_3), a dissolução realizada por ácido carbônico (H_2CO_3) ou ácidos orgânicos, liberando íons de Ca^{2+} e HCO_3^- , corresponde a (Equação 4):



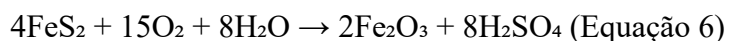
Para a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), a dissolução por H_2CO_3 , liberando Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- , é representada pela (Equação 5):



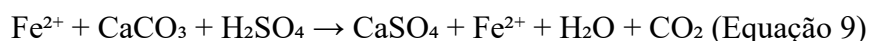
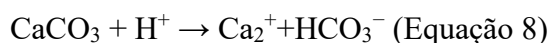
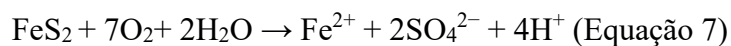
Embora os carbonatos não sejam tão abundantes quanto os silicatos, eles exercem grande influência na composição das águas superficiais e subterrâneas, por sofrerem intemperismo mais rapidamente que os silicatos (Berner & Berner, 1996).

- **Intemperismo de sulfetos**

O sulfeto mais abundante é a pirita (FeS_2), encontrada principalmente em rochas sedimentares como folhelhos negros e carvão, e localmente em depósitos de minérios. Quando exposta ao oxigênio dissolvido durante o intemperismo, a pirita sofre oxidação, formando óxido férrico ou hematita (Fe_2O_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Equação 6):



O ácido sulfúrico é um composto altamente ácido e solúvel que pode dissociar em solução, liberando íons SO_4^{2-} . Além disso, na presença de rochas carbonáticas, o H_2SO_4 pode interagir com o CaCO_3 , neutralizando parte de sua acidez, e liberando íons de Ca^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- (Equações 7 e 8, que somadas, resultam na Equação 9) (Berner & Berner, 1996).



Em síntese, as reações químicas de intemperismo alteram a composição química das águas superficiais e subterrâneas, definindo a evolução química desses sistemas.

3.2 Traçadores isotópicos

Moléculas e elementos químicos ocorrem na natureza como uma mistura de espécies isotópicas estáveis e radioativas. Essas espécies possuem o mesmo número de prótons em seus núcleos, ou seja, o mesmo número atômico, mas diferem no número de nêutrons, resultando em massas atômicas distintas. As formas com menor massa atômica são mais “leves” e mais abundantes na natureza. Já as formas com maior massa, são mais “pesadas” e mais raras (Cook, 2020) (Tabela 2).

Os isótopos estáveis, como o nome indica, não sofrem decaimento espontâneo, e mantêm a sua concentração constante ao longo do tempo. Já os radioativos são instáveis, e se transformam em outros elementos ou isótopos por meio de decaimento radioativo, variando continuamente a sua concentração de acordo com o seu tempo de meia-vida.

Um traçador isotópico ideal é definido como uma substância que apresenta o mesmo comportamento que o material a ser rastreado para os parâmetros analisados, mas que possui ao menos uma característica que os distingue. Em isótopos estáveis, essa característica é a diferença na massa molecular entre a substância rastreada e seu traçador (Rozanski et al., 2001), pois as proporções naturais (ou abundância isotópica) de um material variam conforme a origem e os processos hidrogeoquímicos a que este material foi submetido. Assim, mudanças na abundância isotópica podem indicar as fontes de substâncias dissolvidas e as reações químicas envolvidas (Cook, 2020).

Tabela 2 – Abundância isotópica natural de oxigênio e hidrogênio. **Fonte:** Traduzido e adaptado de Coplen *et al.*, 2000.

Isótopo	Abundância (%)	Isótopo	Abundância (%)
^1H	99,985	^{16}O	99,757
^2H	0,015	^{17}O	0,038
^3H	> 0,001	^{18}O	0,205

Obs.: ^2H e ^3H possuem nomenclatura especial, deutério (D) e trítio (T) (radioativo).

Obs.2: Abundância das espécies de H_2O : $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ (99,74%), $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (0,20%), $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ (0,03%) e $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ (<0,004%).

● Fracionamento isotópico

Fracionamento isotópico é o processo pelo qual os isótopos de um mesmo elemento se distribuem de forma desigual entre diferentes fases ou substâncias em um sistema, devido a diferenças nas suas propriedades físico-químicas. Por exemplo, durante a evaporação da água, isótopos com maior quantidade de nêutrons, ou mais pesados, tendem a se concentrar na fase líquida, enquanto os isótopos mais leves concentram-se no vapor. Assim, o vapor produzido tende a ser mais empobrecido em isótopos pesados do que a água líquida que o gerou. Durante a condensação, as moléculas mais pesadas tendem a se unir para formar a água líquida, sendo a precipitação produzida mais enriquecida em isótopos pesados que o vapor que a gerou (Figura 7). Assim, com o fracionamento, água desenvolve uma composição isotópica única que pode indicar sua fonte ou os processos que a formaram (Gat, 1996; Kendall & Caldwell, 1998).

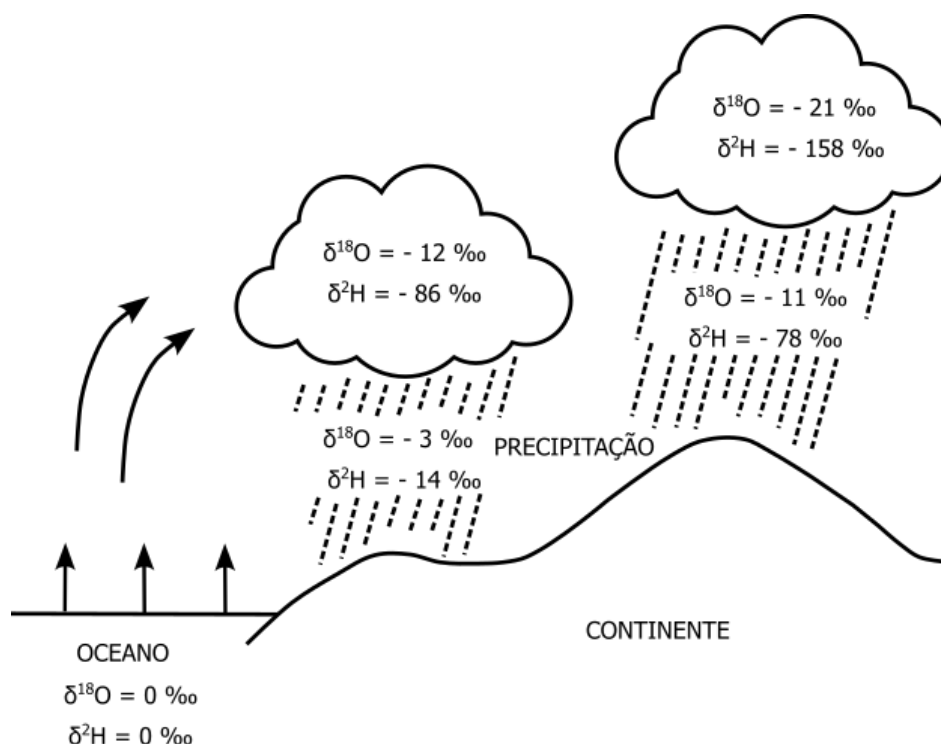


Figura 7 – Isótopos estáveis da água no ciclo hidrológico. **Fonte:** Traduzida de Coplen *et al.*, 2000.

- **Razões isotópicas e a notação delta**

Em águas naturais e outros compostos, as concentrações isotópicas de uma amostra são tradicionalmente medidas em Espectrômetro de Massa de Razões Isotópicas (IRMS, em inglês), obtendo as razões isotópicas do isótopo mais pesado sobre o isótopo mais leve. As razões isotópicas são geralmente reportadas com relação a um padrão de referência, e expressas em partes por mil (*per mille*, ‰) de desvio com relação ao padrão, em uma representação chamada de notação delta (δ) (Brodie et al., 2007) (Equação 10).

$$\delta_{\text{amostra}} (\text{‰}) = (R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}} / R_{\text{padrão}}) \text{ (Equação 10)}$$

Assim, uma amostra tem δ igual a zero quando é idêntica ao padrão. Um valor δ maior que 0 corresponde a uma amostra enriquecida com relação ao padrão, e um valor δ menor que 0 indica uma amostra empobrecida com relação ao padrão. Para a água doce, os padrões internacionais certificados mais utilizados são o *Vienna Standard Mean Ocean Water 2 (VSMOW2)* e o *Standard Light Antarctic Precipitation 2 (SLAP2)*, ambos produzidos no Laboratório de Hidrologia Isotópica da IAEA.

- **Composição isotópica da precipitação**

A precipitação atmosférica é uma das principais fontes de água para os sistemas hidrológicos terrestres, contribuindo tanto para a recarga de aquíferos quanto para o escoamento superficial. A composição isotópica da precipitação é influenciada por diversos processos atmosféricos, sendo, em média, empobrecida em isótopos pesados com relação à água do mar ($\delta^2\text{H} = \delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$) por causa do fracionamento isotópico.

Como ^2H e ^{18}O são afetados de maneira semelhante pelo fracionamento, seus valores são fortemente correlacionados. Craig (1961), ao analisar mais de 400 amostras de precipitação, rios e lagos, foi o primeiro observar essa correlação em escala global, estabelecendo a relação linear conhecida como Reta Meteórica Global (GMWL, em inglês) (Equação 11).

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \text{ (Equação 11)}$$

A GMWL fornece uma referência global para interpretar a composição isotópica das águas naturais. No entanto, devido a características climáticas locais, a precipitação de uma área específica pode apresentar desvios em relação à GMWL, sendo necessário

estabelecer uma Reta Meteórica Local (LMWL, em inglês) para a caracterização isotópica de uma área de estudo.

Dansgaard (1964), utilizando dados da Rede de Monitoramento Isotópico na Precipitação (GNIP) da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), identificou a influência de parâmetros climáticos na composição isotópica da precipitação, como a temperatura (efeito temperatura), a sazonalidade (efeito quantidade), e distância da fonte oceânica (efeito continentalidade). O efeito temperatura, mais evidente em latitudes superiores a 60°, refere-se ao decréscimo nos valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ com a diminuição da temperatura. O efeito quantidade está associado ao empobrecimento isotópico causado por volumes elevados de precipitação. Já o efeito continentalidade descreve o empobrecimento progressivo de isótopos pesados à medida que as massas de ar se deslocam para o interior dos continentes, afastando-se da fonte oceânica (Coplen et al., 2000).

Conforme os efeitos de Dansgaard (1964), amostras mais depletadas com relação a LMWL podem ser associadas a eventos precipitação intensa, ou a altitudes mais elevadas ou a temperaturas mais baixas. Por outro lado, amostras mais enriquecidas que a LMWL podem estar relacionadas a uma maior intensidade da evaporação. Amostras evaporadas geralmente se deslocam para a direita da LMWL, formando uma “linha de evaporação” com declive menor que a LMWL (Coplen et al., 2000) (Figura 8).

Além da relação linear entre $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, outro parâmetro amplamente utilizado para interpretar as condições climáticas e os processos atmosféricos é o excesso de deutério (d ou $d\text{-excess}$, em inglês), proposto por Dansgaard (1964) (Equação 12).

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \delta^{18}\text{O} \text{ (Equação 12)}$$

O $d\text{-excess}$ é influenciado por fatores como umidade relativa, temperatura da superfície do mar e processos de reevaporação durante o transporte das massas de ar, refletindo as condições de origem e trajetória do vapor atmosférico (Pfahl & Sodemann, 2014). Valores elevados de $d\text{-excess}$ indicam uma origem do vapor em condições de baixa umidade relativa, enquanto valores reduzidos sugerem reevaporação parcial das gotas de chuva, especialmente em regiões quentes e secas (Gat, 1996). Assim, a análise do $d\text{-excess}$ auxilia na identificação das fontes de precipitação e de processos como a evaporação de águas superficiais e subterrâneas.

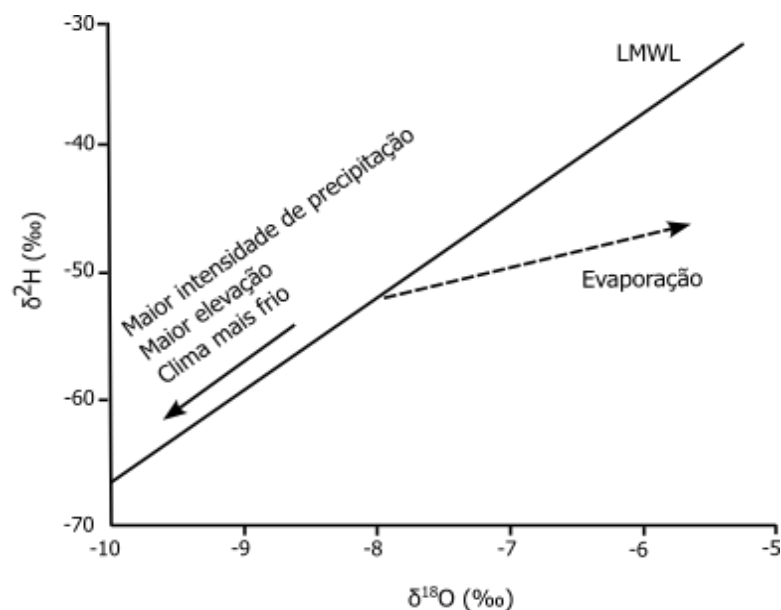


Figura 8 – Diagrama $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ com representação esquemática dos principais processos que afetam a composição isotópica de amostras. **Fonte:** Traduzida de Cook, 2020.

- **Composição isotópica de águas superficiais**

O fluxo de águas superficiais em geral possui duas fontes principais: o escoamento superficial da precipitação e a descarga de águas subterrâneas. Logo, a composição isotópica de águas superficiais é determinada pela composição isotópica das suas fontes. Em ambientes dominados pelo escoamento superficial, a composição isotópica reflete diretamente as variações isotópicas sazonais da precipitação. Já em ambientes com maior influência da descarga de águas subterrâneas, a composição isotópica tende a ser mais estável, com menor sensibilidade a flutuações sazonais (Kendall & Coplen, 2001; Rozanski et al., 2001). Além disto, grandes rios apresentam assinaturas isotópicas mais estáveis em comparação com rios menores, que respondem mais rapidamente a eventos de precipitação e a variações climáticas locais (Rozanski et al., 2001).

Diversos fatores podem modificar a composição isotópica de águas superficiais, como a confluência com tributários e a evaporação. Enquanto a confluência com tributários pode provocar empobrecimento ou enriquecimento isotópico, a depender da composição da fonte, a evaporação provoca enriquecimento isotópico associado a perda preferencial de isótopos leves, especialmente em corpos d'água com fluxo lento ou em regiões de clima árido. No entanto, essas alterações dificilmente eliminam o sinal da precipitação, que permanece preservado nas amostras, permitindo identificar as suas origens (Kendall & Coplen, 2001).

A análise isotópica de águas superficiais possibilita ainda avaliar a conectividade desses sistemas com as águas subterrâneas. Ademais, quando a composição das fontes é conhecida, é possível aplicar modelos de mistura para quantificar a contribuição proporcional de cada fonte (Gat & Gonfiantini, 1981), permitindo identificar vulnerabilidades hidrológicas e fornecer subsídios para a gestão integrada dos recursos hídricos.

- **Composição isotópica de águas subterrâneas**

A composição isotópica média da água subterrânea reflete, em grande parte, a composição média ponderada da precipitação dentro da sua área de recarga (Gat & Gonfiantini, 1981). Assim, a composição isotópica de águas subterrâneas pode ser utilizada para identificar as condições sob as quais a recarga ocorreu (Cook, 2020).

Se a recarga ocorrer principalmente durante eventos de grandes tempestades, nos quais a precipitação é mais depletada que a média, a composição isotópica das águas subterrâneas refletirá essa característica (Cook, 2020). Por outro lado, se a recarga for lenta e gradual, com enriquecimento isotópico durante a infiltração, composição isotópica das águas subterrâneas pode ser mais enriquecida que a precipitação (*e.g.* Ramos et al., 2025).

Em aquíferos porosos, a composição isotópica tende a ser mais homogênea, refletindo processos de recarga homogêneos e longos tempos de residência. Já em aquíferos fraturados ou cársticos, a composição isotópica tende a apresentar maior variabilidade, devido à recarga rápida e pontual, que preserva melhor o sinal isotópico de eventos de precipitação recentes.

3.3 Aplicações de traçadores hidroquímicos e isotópicos

A seguir, serão apresentados alguns estudos recentes que aplicaram traçadores hidroquímicos e isotópicos, combinados ou não a técnicas hidrométricas e geofísicas, para elucidar diferentes problemas hidrogeológicos, tais como a natureza da recarga de águas subterrâneas, a origem e quantificação das fontes de águas, e a conectividade entre reservatórios superficiais e subterrâneos. Serão enfatizados, mas não exclusivamente, sistemas aquíferos fraturados ao redor do mundo, e sistemas aquíferos relacionados à Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (BHRSF), como o Bambuí e o Urucuia, com o objetivo de ilustrar e dar suporte às interpretações que serão apresentadas nos capítulos

de resultados deste estudo. Os exemplos estão apresentados em ordem alfabética, sem outra ordenação (de importância ou cronológica) associada.

Banks et al. (2011) aplicaram uma série de metodologias combinadas como medições hidrométricas, análises hidroquímicas, análises de isótopos estáveis de H e O e de estrôncio (Sr), e modelos matemáticos, para avaliar a conectividade entre águas superficiais e subterrâneas, e para quantificar a origem das fontes de água, em uma pequena bacia no Sul da Austrália, localizada sobre um aquífero fraturado. Os dados revelaram que o fluxo superficial é majoritariamente proveniente da precipitação e da água subterrânea rasa, com uma contribuição muito pequena ($< 5\%$) do aquífero fraturado.

O trabalho de Da Silva Barbosa et al. (2020) aplicou traçadores hidroquímicos e isotópicos para avaliar os mecanismos de recarga e a interação entre as águas superficiais e subterrâneas, bem como a evolução hidroquímica, na região do Sistema Aquífero Urucua meridional. A análise dos isótopos estáveis revelou que existe conexão significativa entre os reservatórios superficiais e subterrâneos, e que a recarga é proveniente da infiltração direta da precipitação. Durante a estação seca, a composição isotópica das águas subterrâneas é enriquecida por evaporação.

O estudo de Galvão et al. (2017) utilizou isótopos estáveis de H e O e hidroquímica de elementos maiores em um aquífero cárstico urbano do Sistema Aquífero Bambuí para identificar fontes de recarga subterrânea, compreender a conectividade entre águas superficiais e subterrâneas, e avaliar a evolução hidroquímica da região. O estudo identificou que a precipitação é a principal fonte de água subterrânea, e que a recarga ocorre em pontos específicos do carste durante o período úmido. Identificou ainda focos de contaminação das águas subterrâneas, onde a conectividade entre águas superficiais e subterrâneas é maior, destacando o uso de traçadores como importantes ferramentas na gestão de recursos hídricos.

Guo et al. (2023) aplicaram técnicas hidroquímicas e isotópicas para avaliar as características hidroquímicas e as origens das águas subterrâneas em uma região estuarina da China com precipitação sazonal. A análise isotópica revelou que a fonte predominante, tanto das águas superficiais, como subterrâneas, é a precipitação, e que durante a estação seca, ocorre enriquecimento isotópico das águas subterrâneas por evaporação, modificando sua composição isotópica. O estudo também identificou que as atividades antrópicas têm impacto na qualidade da água da região.

O estudo de Kreis et al. (2020) utilizou uma abordagem de multi-traçadores (^{18}O , ^2H , ^{14}C , ^3H , entre outros) e dados hidrodinâmicos em um sistema aquífero cristalino fraturado na região do Semiárido brasileiro para identificar a origem e a natureza da recarga, e para estimar o tempo de residência do fluxo subterrâneo. A análise revelou que a tanto a precipitação recente quanto a infiltração de águas superficiais evaporadas contribuem com a recarga das águas subterrâneas, e que essa recarga ocorre de maneira rápida em zonas preferenciais do aquífero fraturado. Também identificou dois caminhos de fluxos subterrâneos, um com tempo de residência mais curto, relacionado à precipitação atual, e outro com tempo de residência mais longo, com infiltração anterior a 1960.

O trabalho de Lima et al. (2023) aplicou multi-traçadores ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, ^3H , $\delta^{13}\text{C}$ e $\Delta^{14}\text{C}$) e hidroquímica de elementos maiores em duas pequenas sub-bacias da BHRSF, localizadas sobre aquíferos fraturados do Sistema Aquífero Bambuí, com o objetivo de estabelecer uma linha de base para esses parâmetros em águas superficiais e subterrâneas, antes da exploração de gás em reservatórios não convencionais na região. A investigação identificou que o aquífero fraturado Serra da Saudade possui águas modernas com grande capacidade de renovação, uma característica positiva para o abastecimento urbano, mas que também favorece a rápida disseminação de poluentes.

Liu & Yamanaka et al. (2012) utilizaram isótopos estáveis de H e O e traçadores hidroquímicos (e.g. Cl^-) para identificar as diferentes fontes de recarga em uma região montanhosa do Japão. A análise identificou que a infiltração direta da precipitação e de águas superficiais, e o fluxo direto das montanhas adjacentes são as principais fontes de recarga. Um modelo de mistura de *endmembers* possibilitou a quantificação da contribuição proporcional de cada uma dessas fontes e sua variabilidade espacial.

O trabalho de Lucon et al. (2020) aplicou isótopos estáveis de H e O, hidroquímica de íons maiores e métodos geofísicos (e.g. mapas magnéticos e radiométricos) em uma bacia hidrográfica associada a um aquífero cárstico do Sistema Aquífero Bambuí, com o objetivo de identificar processos hidrológicos regionais atuantes para auxiliar na gestão de recursos hídricos. A análise elucidou diversos pontos de comunicações hidráulicas entre as estruturas cársticas da região, bem como pontos de contaminação por poluentes diversos, enfatizando a necessidade da instalação de uma rede permanente de monitoramento hidroquímico para garantir a qualidade da água.

Zhao et al. (2018) utilizaram isótopos estáveis de H e O e concentrações de cloreto e sulfato para avaliar a variação isotópica espacial e sazonal, e a conectividade entre as

águas superficiais e subterrâneas, em uma grande bacia hidrográfica chinesa com ampla variação topográfica e precipitação sazonal bem-marcada. Os autores identificaram uma forte conectividade entre águas superficiais e subterrâneas, e um enriquecimento isotópico nas águas superficiais ao longo da direção do fluxo causado por evaporação, especialmente durante o verão. Os resultados foram consistentes com os padrões de variação isotópica observados em outras grandes bacias hidrográficas na China e nos Estados Unidos.

4 MÉTODOS

4.1 Amostragens e técnicas de campo

Quatro campanhas de campo foram realizadas na sub-bacia São Francisco 1 (SF1), com coleta de amostras de precipitação, águas superficiais e subterrâneas, para análise hidroquímica e isotópica. As coletas ocorreram durante a estação seca (inverno), em julho de 2021 e 2022, e na estação úmida (verão), em janeiro de 2022 e 2023 (Figura 9 e Figura 10). Todas as amostras foram coletadas conforme o manual “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (Rice, Eaton & Baird, 2017), e os parâmetros analisados incluíram condutividade elétrica (CE), pH, temperatura, cátions maiores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , e K^+), alcalinidade (HCO_3^-), ânions maiores (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- e PO_4^{3-}) e isótopos estáveis de H ($\delta^2\text{H}$) e O ($\delta^{18}\text{O}$).

As amostras de precipitação para análise isotópica (somente) foram coletadas mensalmente em um único ponto, próximo à entrada principal do Parque Nacional da Serra da Canastra (Figura 11), utilizando um coletor passivo PALMEX (Gröning et al., 2012). O período de coleta estendeu-se de setembro de 2021 a janeiro de 2023, totalizando 17 meses ($n = 17$). Por se tratar de atividade científica em Unidade de Conservação (UC) Federal, todas as coletas na região do Parque foram devidamente autorizadas pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) e pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA).

As amostras de águas subterrâneas ($n = 41$) foram obtidas em 11 poços de abastecimento da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (Copasa) (Figura 12) distribuídos ao longo de SF1, com profundidades entre 69 e 200 metros. Todos os poços estão localizados em áreas urbanas, com acesso mediante autorização. As unidades produtoras correspondem as formações Serra da Saudade e Lagoa do Jacaré, do Sistema Aquífero Bambuí, e ao Complexo Divinópolis, representando os domínios fraturado-granulares, fraturado-cársticos e fraturado *sensu strictu*, respectivamente (Tabela 3).

As amostras de águas superficiais ($n = 102$) foram coletadas em 27 pontos, incluindo o canal principal do Rio São Francisco e seus principais afluentes (Figura 13). As altitudes dos pontos variaram entre 1350 e 606 metros, cobrindo toda a amplitude topográfica de SF1 (Tabela 4). A maioria das amostras foi coletada em pontes sobre estradas principais ou vicinais, com exceção de dois pontos amostrados diretamente no leito do rio durante a estação úmida.

Em campo, a condutividade elétrica (CE), o pH e a temperatura foram medidos utilizando condutivímetro e pHmetro portáteis da marca Digimed (Figura 14a e 14b). As amostras foram filtradas em filtros de acetato de celulose (porosidade de 0,45 µm), com o auxílio de uma bomba de vácuo portátil (Figura 14c). Para a determinação das concentrações de ânions e da alcalinidade, alíquotas de 500 mL foram armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade (PEAD) com tampa e vedante (batoque), e mantidos refrigerados a 5°C (Figura 15a). Para a determinação de cátions, alíquotas de 50 mL foram armazenadas em tubos Falcon, e acidificadas a pH < 2 com solução de HNO₃ (Figura 15b). As amostras para análise isotópica foram armazenadas em frascos de PEAD de 20 mL com tampa e batoque, evitando espaço livre em seu interior (*headspace*) (Figura 15c).

Tabela 3 – Pontos de amostragem de águas subterrâneas (Datum: WGS 1984). GD = graus decimais; *n* = número total de amostras (4 campanhas); Prof. = profundidade; Fr – Gr = fraturado-granular; Fr – K = fraturado-cárstico; F = Fraturado; SSD = Fm. Serra da Saudade; LJA = Fm. Lagoa do Jacaré; CD = Complexo Divinópolis. As unidades são pouco produtivas, com vazões de até 25 L.s⁻¹. **Fonte:** Elaborado pela autora.

Amostr a	Altitude (m)	Latitud e (GD)	Longitud e (GD)	Prof . (m)	Vazã o (L.s ⁻¹)	Tipo de aquífero	Litologia	Unidade Geológica
Águas subterrâneas (<i>n</i> = 41)								
GW01	800	-46,37	-20,24	84	11,1	Fr-Gr	Xisto	SSD
GW02	750	-46,37	-20,33	69	12,5	Fr-Gr	Xisto	SSD
GW03	688	-45,97	-20,01	90	9,5	Fr-K	Calcarenito	LJA
GW04	667	-45,98	-20,01	83	25,0	Fr-K	Calcarenito	LJA
GW05	668	-46,02	-19,89	200	2,8	Fr-Gr	Siltito	SSD*
GW06	662	-45,91	-19,82	192	4,1	Fr-Gr	Pelito	SSD*
GW07	632	-45,69	-19,80	112	6,0	Fr-Gr	Pelito	SSD
GW08	674	-45,79	-19,53	100	1,7	Fr-Gr	Pelito	SSD
GW09	668	-45,55	-19,28	198	4,2	Fr-Gr	Pelito e Calcário	SSD
GW10	664	-45,25	-19,34	197	5	Fr-Gr	Calcilutito	SSD
GW11	752	-45,55	-20,29	167	8	Fr	Ortognaisse	CD

Tabela 4 – Pontos de amostragem de água superficial (Datum: WGS 1984). GD = graus decimais; *n* = número total de amostras (4 campanhas); Rib. = Ribeirão. *Ponto de coleta de precipitação. **Fonte:** Elaborado pela autora.

Amostr a	Altitude (m)	Latitud e (GD)	Longitud e (GD)	Rio
Água superficial (<i>n</i> = 102)				
SW01	660	-46,07	-20,35	Rio São Francisco
SW02	730	-46,28	-20,34	Rio São Francisco
*SW03	1350	-46,45	-20,24	Rio São Francisco
SW04	1260	-46,41	-20,26	Rio do Peixe
SW05	743	-46,37	-20,33	Rio São Francisco
SW06	873	-46,52	-20,31	Rio São Francisco
SW07	871	-46,49	-20,34	Córrego da Mata
SW08	727	-46,31	-20,16	Rio Santo Antônio
SW09	737	-46,25	-20,17	Rio Samburá
SW10	749	-46,11	-20,11	Rib. Santo Estevão
SW11	720	-46,06	-20,08	Rib. Ajudas
SW12	662	-45,98	-19,89	Rio Perdição
SW13	656	-45,87	-19,80	Córrego do Limoeiro
SW14	645	-45,79	-19,95	Rio Bambuí
SW15	636	-45,65	-19,66	Rio São. Mateus Grande
SW16	627	-45,54	-19,36	Rib. dos Veados
SW17	610	-45,28	-19,28	Rio São Francisco
SW18	606	-45,22	-19,33	Rio do Picão
SW19	620	-45,42	-19,55	Rio São Francisco
SW20	616	-45,48	-19,77	Rio São Francisco
SW21	645	-45,489	-19,97	Rio do Jacaré
SW22	626	-45,58	-19,95	Rio São Francisco
SW23	645	-45,57	-20,16	Rio São Domingos
SW24	647	-45,66	-20,24	Rio São Miguel
SW25	640	-45,72	-20,17	Rio São Francisco
SW26	650	-45,86	-20,24	Rib. dos Patos
SW27	657	-45,97	-20,33	Rio São Francisco



Figura 9 – Ponto SW01, Rio São Francisco (BambuÍ/MG). A. Estação seca. B. Estação úmida. **Fonte:** Elaborado pela autora.



Figura 10 – Ponto SW12, Rio Perdição (Córrego Danta/MG). A. Estação seca. B. Estação úmida. **Fonte:** Elaborado pela autora.



Figura 11 – Ponto de coleta de amostras de precipitação (na entrada principal do Parque Nacional da Serra da Canastra, São Roque de Minas/MG). **Fonte:** Elaborado pela autora.



Figura 12 – Poços de abastecimento da Copasa. A. Ponto GW-01, em São Roque de Minas/MG. B. Ponto GW-02, em Vargem Bonita/MG. C. Ponto GW-05, em Tapirai/MG. D. Ponto GW-06, em Córrego Danta/MG. F. Ponto GW-07, em Luz/MG. G. Ponto GW-11, em Arcos/MG. **Fonte:** Elaborado pela autora.



Figura 13 – Pontos de coleta de águas superficiais. A., B., C. e D. Parque Nacional da Serra da Canastra. D., E., F., G. Outras localidades em SF1. **Fonte:** Elaborado pela autora.

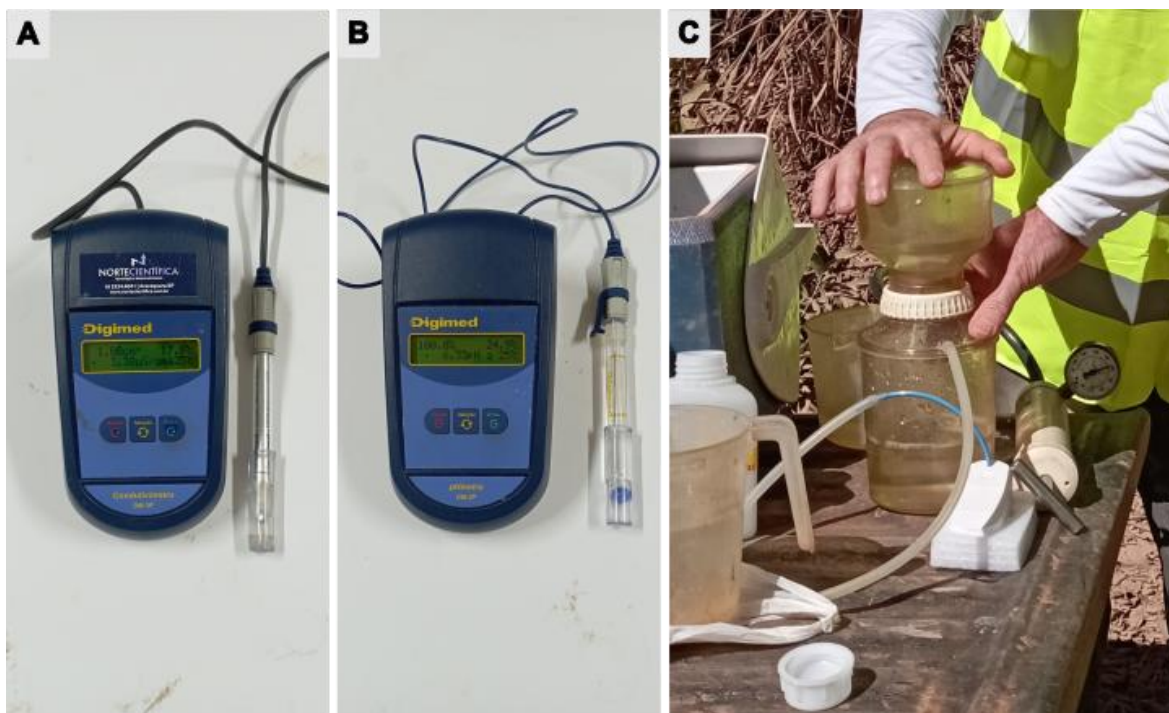


Figura 14 – Equipamentos de campo. A. Condutivímetro. B. pHmetro. **Fonte:** Elaborado pela autora.

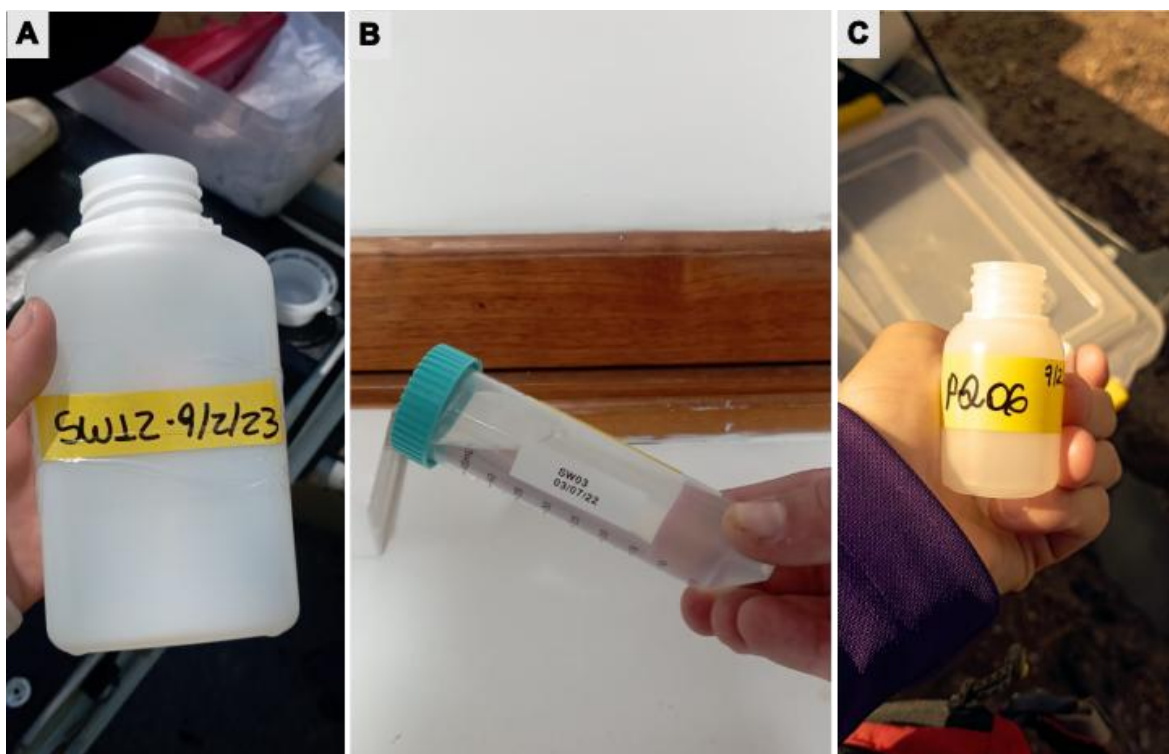


Figura 15 – Fracos para armazenamento de amostras. A. Para ânions. B. Para cátions. C. Para isótopos. **Fonte:** Elaborado pela autora.

4.2 Técnicas de laboratório

● Técnicas hidroquímicas

As determinações hidroquímicas da primeira campanha de campo foram realizadas no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da Universidade Federal do Paraná (LPH – UFPR), e das campanhas subsequentes, nos laboratórios do Centro de Estudos Ambientais da Universidade Estadual Paulista (CEA – UNESP), campus de Rio Claro. As concentrações de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) foram obtidas por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, em inglês) da Thermo Scientific; a alcalinidade de HCO_3^- e CO_3^{2-} , por titulação utilizando um pHmetro digital da Mettler Toledo; e as concentrações de ânions (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}), por espectrofotometria, utilizando equipamento da Hach.

Os resultados das determinações hidroquímicas e isotópicas estão disponíveis em:

<https://repositorio.unesp.br/items/d31b1d4b-a6b3-44a8-9b34-be36e5d175ee>

● Técnicas isotópicas

Para as análises isotópicas, as amostras foram novamente filtradas em laboratório, utilizando filtro seringa de acetato de celulose (porosidade de 0,22 μm) e armazenadas em *vials* de 2 mL com septo na tampa. Em seguida, foram encaminhadas ao Centro de Isótopos Estáveis (CIE – UNESP), câmpus de Botucatu, onde as razões isotópicas ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^2\text{H}/^1\text{H}$) foram determinadas por Espectrometria de Massa de Razões Isotópicas (IRMS, em inglês) com sistema de fluxo contínuo acoplado, em equipamento da marca Thermo Scientific. Os resultados foram normalizados para V-SMOW-SLAP e expressos em relação ao VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), com precisão analítica de $\pm 0,80\text{‰}$ (1σ) para $\delta^2\text{H}$ e $\pm 0,26\text{‰}$ (1σ) para $\delta^{18}\text{O}$.

4.3 Dados secundários

Para a análise da BHRSF, foram obtidos dados secundários de composição isotópica ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$) coletados pelo SGB em campanha piloto para implementação da GNIR no Brasil (Kirchheim, 2022) (Tabela A1).

A campanha piloto do SGB na BHRSF ocorreu durante a estação seca de 2021, ao longo do canal principal do RSF e principais afluentes, totalizando 83 amostras (Kirchheim et al., 2022). Abrangeu as cabeceiras do RSF (sub-bacia SF1), a transição entre o Alto e o Médio RSF, as proximidades do Sistema Aquífero Urucua e o Baixo SF. Por questões de logística, não houve coletas no Submédio RSF (Figura 1a).

4.4 Análise de dados

- **Erro de Balanço Iônico (EDBI)**

Como forma de atestar a qualidade das determinações hidroquímicas, foi calculado o erro de balanço iônico (EDBI; Equação 13). Para o cálculo, converteu-se todas as formas iônicas para unidades miliequivalentes por litro (mEq.L⁻¹) ou mg.L⁻¹. Para obter a concentração em mEq.L⁻¹, a concentração em miligramas por litro (mg.L⁻¹) foi dividida pelo peso iônico equivalente, calculado dividindo o peso molecular do íon pela valência.

$$\text{EDBI (\%)} = \frac{r\Sigma\text{cations} - r\Sigma\text{anions}}{r\Sigma\text{cations} + r\Sigma\text{anions}} \times 100 \quad \frac{r\Sigma\text{cations} - r\Sigma\text{anions}}{r\Sigma\text{cations} + r\Sigma\text{anions}} \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

Em geral, considera-se que o resultado é confiável se o valor de EDBI for menor que $\pm 10\%$. Caso a seja maior, é possível que tenha ocorrido um erro com a análise ou que um ou mais espécimes químicos não tenham sido identificados a partir do(s) método(s) escolhido(s) (Fetter, 2018). No entanto, devido à baixa mineralização das amostras como um todo, nesta análise foram admitidos valores de EDBI de até $\pm 15\%$ para as águas subterrâneas, e de até $\pm 30\%$ para águas superficiais. Apesar de esses valores serem considerados altos, considera-se que as interpretações obtidas são confiáveis, pois valores mais altos de EDBI também podem ocorrer devido a baixas concentrações das espécies iônicas (Custodio & Llamas, 1983). Assim, 9 amostras de águas subterrâneas e 21 de água superficiais foram desconsideradas, o que representa cerca de 20% do total. A análise hidroquímica considerou, portanto, 32 amostras de águas subterrâneas e 81 amostras de águas superficiais.

- **Estatística descritiva**

Para a caracterização físico-química e isotópica inicial, foi feita uma análise estatística descritiva no programa livre *Jamovi*, incluindo os valores máximos e mínimos, média, mediana e desvio padrão desses parâmetros (The Jamovi Project, 2022). Em seguida, avaliou-se a variação sazonal desses parâmetros. As concentrações de cátions e ânions foram expressas em mg.L⁻¹ ou mEq.L⁻¹, e as concentrações isotópicas em ‰.

- **Classificação e evolução hidroquímica**

Para a caracterização de fácies hidroquímicas, foi utilizado o diagrama de Piper (1944), confeccionado no programa livre *Diagrammes* (Simler, 2014). No diagrama de Piper (1944), as porcentagens das espécies iônicas são representadas em dois diagramas trilineares, em conjunto com um diagrama em forma de losango. Cada diagrama trilinear representa a concentração de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} e $\text{Na}^+ + \text{K}^+$), e de ânions ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^-$, SO_4^{2-} e $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$), e o diagrama de losango representa a junção de todos os íons. Os processos de evolução hidroquímica foram avaliados usando os diagramas de Gibbs (1970) e Gaillardet (1999).

- **Avaliação da conectividade superficial–subterrânea**

Para a análise isotópica, a reta meteórica local (LMWL, em inglês) da estação Serra da Canastra (SCN) foi calculada por regressão linear simples. Para fins de validação, os dados precipitação de SCN foram comparados aos da série histórica da estação GNIP (*Global Network of Isotopes in Precipitation*) mais próxima, em Belo Horizonte/MG (IAEA/WMO, 2024). A estação GNIP–BH está localizada a 852 m de altitude, e a 262 km de distância da estação SCN.

Para investigar possíveis variações espaciais e sazonais na conectividade entre águas superficiais e subterrâneas em SF1, foram aplicados dois métodos estatísticos usando Excel e *Jamovi* (The Jamovi Project, 2022): regressão linear simples e o teste de Mann-Whitney (Mann & Whitney, 1947). Ambos os métodos foram aplicados separadamente em cada compartimento da sub-bacia (Alto, Médio e Baixo SF1), e em cada estação (seca e úmida).

O método de regressão linear simples foi aplicado à composição de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das águas superficiais e subterrâneas, obtendo as retas de evaporação (ELs, em inglês). Desvios na inclinação das ELs em relação a LMWL revelam a intensidade da evaporação e a conectividade entre reservatórios (*e.g.* Cappa et al., 2003; Guo et al., 2023; Kumar et al., 2019; Zhang et al., 2018).

O teste de Mann-Whitney é um teste não-paramétrico é utilizado para comparar dois grupos de amostras independentes e não pareadas com distribuições não-normais, fornecendo evidências estatísticas para a presença ou ausência de diferenças significativas entre os grupos (Mann & Whitney, 1947; McKnight & Najab, 2010). Neste trabalho, os dois grupos correspondem ao conjunto de dados hidroquímicos e isotópicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) de estação seca (Grupo 1) e de

estação úmida (Grupo 2). Os grupos incluem águas superficiais e subterrâneas. Esses grupos foram divididos em três subgrupos correspondentes às regiões fisiográficas de SF1 (Alto, Médio e Baixo). A hipótese nula é a de que não existe diferença estatística entre os grupos, indicando que eles foram originados da mesma população. A hipótese alternativa é a de que pelo menos uma das amostras do grupo foi originada de uma população distinta.

- **Quantificação de fontes e modelo de mistura**

Para quantificar a contribuição proporcional das fontes (precipitação e águas subterrâneas) para a mistura (águas superficiais) nas diferentes estações e compartimentos de SF1, utilizou-se um modelo de mistura Bayesiana. Este modelo, baseado no algoritmo *MCMC* (*Markov chain Monte Carlo*; Parnell et al., 2013; Phillips et al., 2014), foi aplicado à composição isotópica das fontes e da mistura, utilizando o pacote *simmr* (Parnell, 2021) no programa R (R Coreteam, 2020). Ao utilizar traçadores conservativos, isto é, traçadores que não sofrem alterações espontâneas com o passar do tempo, a contribuição proporcional de cada fonte (membro final) para a mistura pode ser obtida.

5 MONITORAMENTO ISOTÓPICO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO (BHRSF)

A Rede Global de Monitoramento Isotópico em Rios (GNIR) da IAEA foi iniciada em 2002 com o objetivo de complementar a Rede Global de Monitoramento Isotópico na Precipitação (GNIP). No Brasil, a implementação da rede GNIR está em fase piloto e é de responsabilidade do Serviço Geológico do Brasil (SGB). O Rio São Francisco foi escolhido para a fase piloto por causa da sua grande extensão territorial e variabilidade climática, abrangendo diferentes biomas. De acordo com o projeto original, o Rio Amazonas também havia sido selecionado, no entanto, devido à pandemia de COVID-19, não foi possível realizar a campanha de amostragem em 2021 (Kirchheim, 2022).

5.1 Resultados e discussões

A distribuição isotópica espacial na BHRSF evidencia um enriquecimento geral em $\delta^2\text{H}$ (assim como em $\delta^{18}\text{O}$) na direção do fluxo do rio (Figura 16a; Figura 17a), acompanhando a distribuição isotópica da precipitação no Brasil, que é mais enriquecida na região Nordeste (Figura 1e). Na BHRSF, a composição de $\delta^2\text{H}$ variou entre -46,72‰ e 20,74‰, com uma média de -24,98‰ e desvio padrão de 12,10‰. Para o $\delta^{18}\text{O}$, os valores oscilaram entre -7,54‰ e 3,35‰, com média de -3,86‰ e desvio padrão de 1,91‰. O *d-excess* variou de -6,05‰ a 14,58‰, com média de 5,87‰ e desvio padrão de 4,11‰ (Figura 16b).

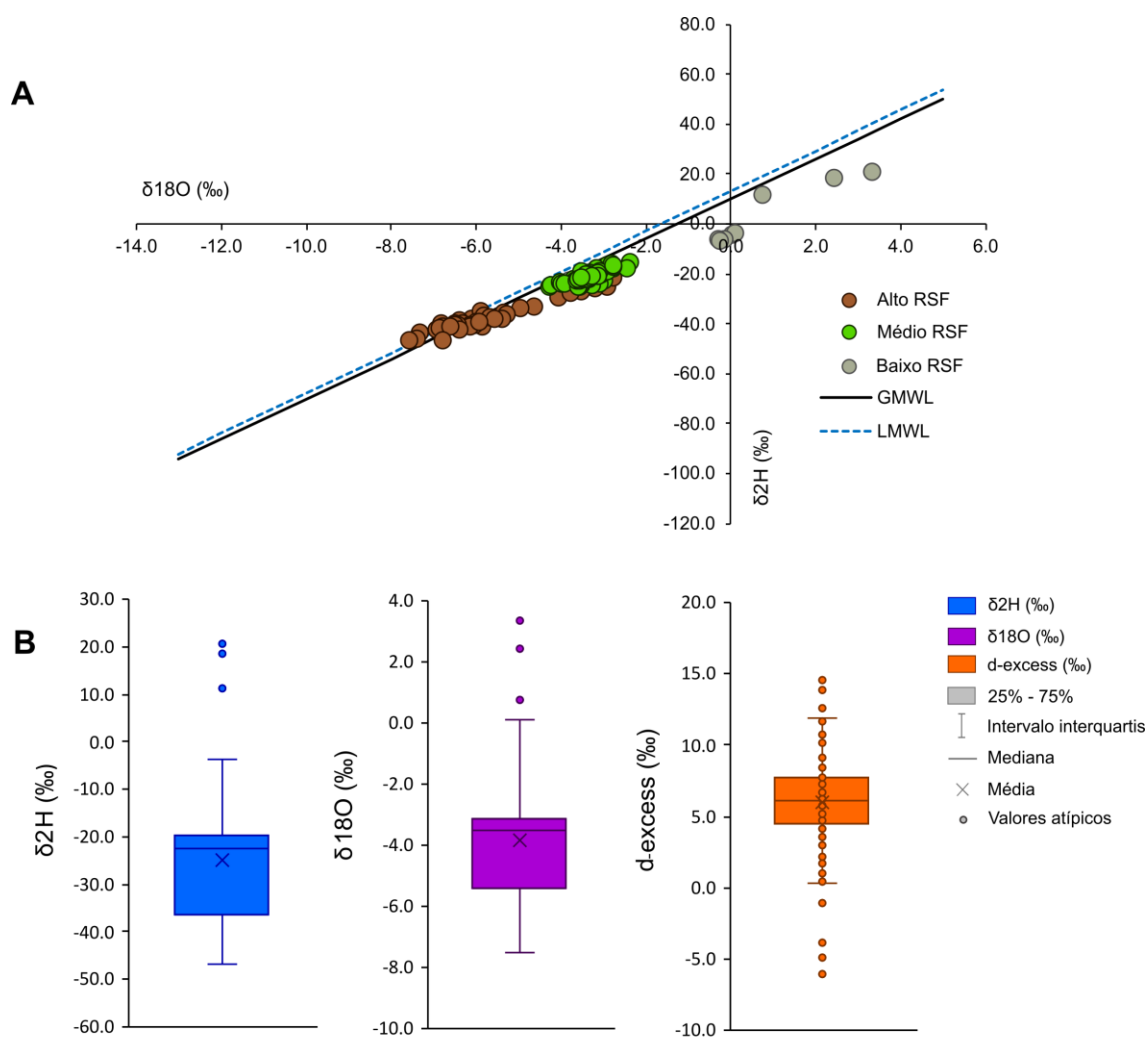


Figura 16 – A Diagrama $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ com composição isotópica nas regiões fisiográficas da BHRSF (Alto RSF, Médio RSF e Baixo RSF). GMWL = Reta meteórica global ($\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961)). LMWL = Reta meteórica local ($\delta^2\text{H} = 8,10 * \delta^{18}\text{O} + 13,22$ (BH; IAEA/WMO, 2024). BH = Belo Horizonte. B. *Boxplots* da composição isotópica de $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ e excesso de deutério. **Fonte:** Elaborado pela autora.

Nas regiões de descarga do sistema Urucuia, observa-se enriquecimento em $\delta^{18}\text{O}$ que se reflete no canal principal do RSF (Figura 17c). No Baixo SF, destacam-se as três últimas amostras (A44, A43 e A42), próximas à foz, com composições de $\delta^{18}\text{O}$ de -0,13‰, 0,13‰ e 0,05‰, respectivamente (Tabela A1). Estes valores próximos a 0‰ sugerem uma forte interação com o oceano, mesmo no ponto A44, a uma distância de cerca de 77 km do Atlântico.

A distribuição do excesso de deutério mostra valores mais elevados na região de SF1, e próximos a 0‰ no Baixo SF1 (Figura 17b, Tabela A1). Valores mais altos estão associados a fenômenos de reciclagem da precipitação, a precipitação formada em condições de baixa umidade, e a maiores distâncias da fonte oceânica. Já os valores próximos a zero estão relacionados a uma maior proximidade da fonte oceânica. Nas

regiões de descarga do Urucuia, observa-se um empobrecimento em excesso de deutério no canal principal do RSF (Figura 17d).

As alterações na composição isotópica no canal principal do RSF, tanto de $\delta^{18}\text{O}$ como de excesso de deutério, após a descarga do sistema Urucuia, evidenciam que as águas subterrâneas contribuem com uma fração significativa do fluxo no canal principal do RSF durante a estação seca, como identificado em estudos anteriores (*e.g.* Gonçalves et al., 2017). Isso demonstra a conectividade entre águas superficiais e subterrâneas na região, e destaca a vulnerabilidade do RSF a variações na recarga do sistema Urucuia.

A redução do armazenamento hídrico pode comprometer essa a conectividade, resultando em uma menor disponibilidade dos recursos superficiais e ameaçando a segurança hídrica de grandes populações que são abastecidas pela bacia. Tanto a diminuição do armazenamento quanto a redução no fluxo superficial já foram identificados nas regiões mais irrigadas da BHRSF, sendo atribuídas a superexploração antrópica e a mudanças nos padrões de precipitação (Gonçalves et al., 2019; Lucas et al., 2021).

5.2 Conclusões

A composição isotópica da precipitação e o clima (Figura 1d) são os principais controles da composição isotópica do RSF, que exhibe um enriquecimento de $\delta^{18}\text{O}$ e um empobrecimento de excesso de deutério na direção do fluxo.

A descarga do sistema aquífero Urucuia é extremamente importante para a manutenção dos fluxos da BHRSF na estação seca. Assim, é imprescindível adotar estratégias de gestão que preservem a recarga do sistema aquífero e que garantam a conectividade entre águas subterrâneas e superficiais.

No Baixo SF, investigações isotópicas mais detalhadas podem esclarecer a natureza da interação entre rio e oceano, como a intensidade, e a sazonalidade, elucidando a existência de riscos potenciais para a segurança hídrica da região com o avanço das águas oceânicas sobre os sistemas fluviais.

O monitoramento isotópico contínuo na BHRSF se constituirá como uma excelente ferramenta para embasar as políticas de gestão de recursos hídricos na região.

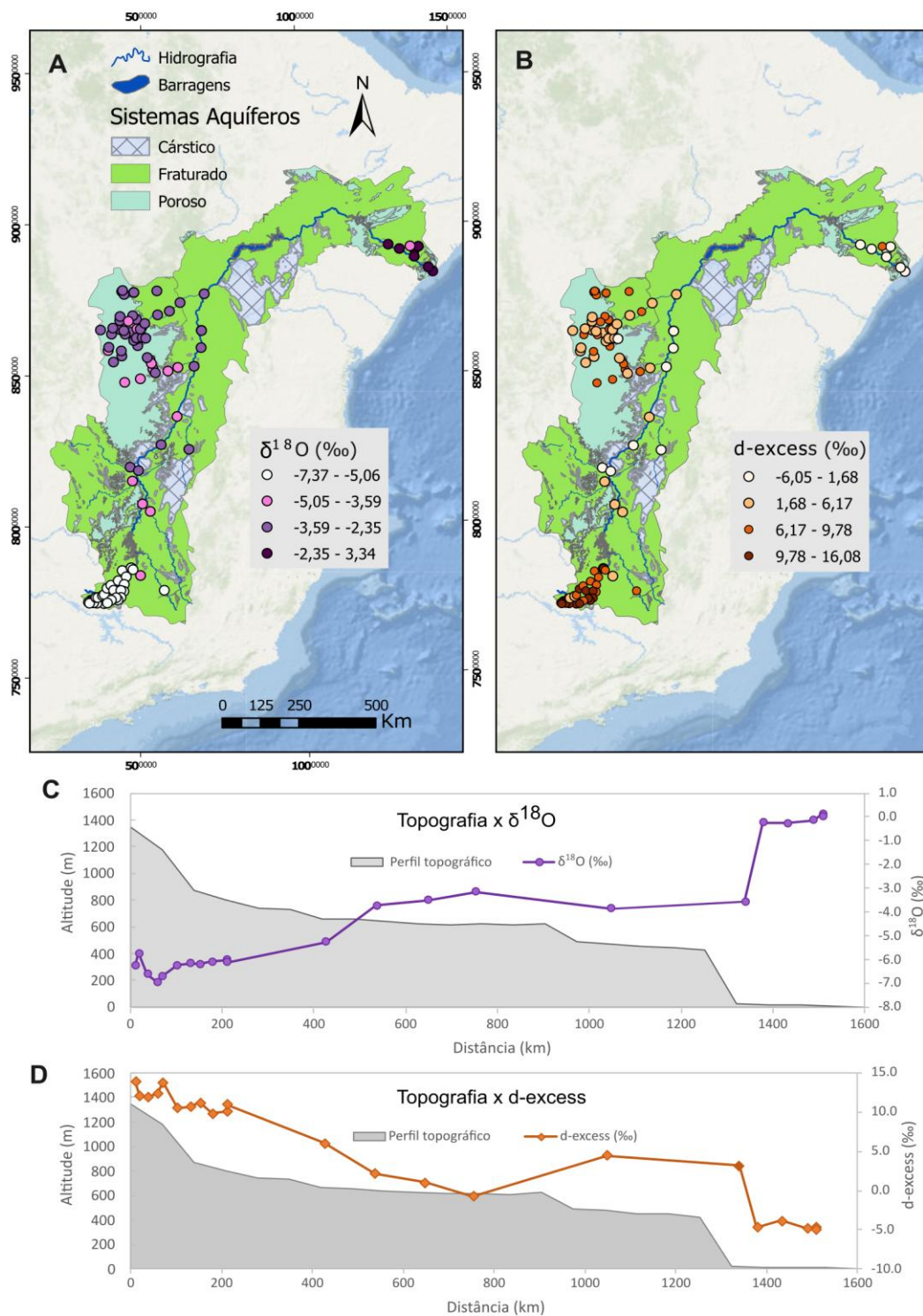


Figura 17 – Distribuição isotópica espacial na BHRSF. A. $\delta^{18}\text{O}$. B. Excesso de deutério. C. Topografia do canal principal do Rio São Francisco x $\delta^{18}\text{O}$. D Topografia do canal principal do Rio São Francisco x excesso de deutério. **Fonte:** Elaborado pela autora.

6 CONECTIVIDADE RIO-AQUÍFERO NA SUB-BACIA SÃO FRANCISCO 1 (SF1)

O Capítulo 6 apresenta os resultados e conclusões publicados como artigo na revista *Science of Total Environment (STOTEN)* (Ramos et al., 2025).

6.1 Resultados e discussões

- **Características físico-químicas**

As águas superficiais e subterrâneas em SF1 apresentam baixa mineralização (Tabela A2), com condutividade elétrica (CE) inferior a $500 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Nas águas subterrâneas, a CE média foi de $147,2 \pm 99,5 \mu\text{S.cm}^{-1}$, com variação mínima entre as estações seca ($147,9 \pm 107,4 \mu\text{S.cm}^{-1}$) e úmida ($146,6 \pm 94,4 \mu\text{S.cm}^{-1}$). Nas águas superficiais, a CE média foi de $65,7 \pm 78,7 \mu\text{S.cm}^{-1}$, com valores mais elevados no período seco ($81,3 \pm 90,1 \mu\text{S.cm}^{-1}$) que no úmido ($48,4 \pm 60,5 \mu\text{S.cm}^{-1}$).

O pH das águas subterrâneas variou entre 6,4 e 8,4, com tendência ligeiramente mais ácida na estação úmida ($7,3 \pm 0,4$) em comparação com a estação seca ($7,6 \pm 0,6$). Nas águas superficiais, a variação sazonal foi um pouco maior, entre 4,8 e 8,3, com valores mais ácidos na estação úmida ($6,7 \pm 0,5$) do que na estação seca ($7,5 \pm 0,4$).

A concentração de cátions nas águas subterrâneas apresentou a seguinte ordem de abundância foi (mEq.L^{-1}): $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, com os teores médios de Ca^{2+} e Mg^{2+} mais elevados na estação úmida, e de Na^+ e K^+ mais elevados na estação seca. Entre os ânions, a ordem foi (mEq.L^{-1}): $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-}$, com uma variação sazonal sutil para HCO_3^- , Cl^- e NO_3^- , enquanto SO_4^{2-} , F^- e PO_4^{3-} exibiram uma maior oscilação sazonal, com teores mais altos na estação seca (Figura 18a).

Nas águas superficiais, a ordem de abundância de cátions e ânions seguiu o mesmo padrão das águas subterrâneas. A maioria dos íons apresentou concentrações mais altas na estação seca, com exceção de K^+ , Cl^- e NO_3^- , comumente associados a fertilizantes agrícolas, cujos teores foram mais elevados na estação úmida (Figura 18b).

A classificação hidroquímica pelo diagrama de Piper (1944) indicou que, em ambas as estações, a maior parte das amostras pertence ao grupo das bicarbonatadas cálcicas e/ou magnesianas (Ca-HCO_3 e/ou Mg-HCO_3) (Figura 19a e 19b). No entanto, apenas na estação seca, três amostras de águas subterrâneas foram classificadas como bicarbonatadas sódicas (Na-HCO_3), e duas como mistas (Ca-Na-HCO_3). Ao analisar cátions e ânions separadamente no diagrama, observou-se somente nas águas superficiais,

durante a estação úmida, um incremento de Na^+ com relação a Ca^{2+} , junto com um aumento do teor de SO_4^{2-} .

As distribuições espaciais de CE, pH, cátions e ânions são consistentes em toda a área de estudo (Figura 20).

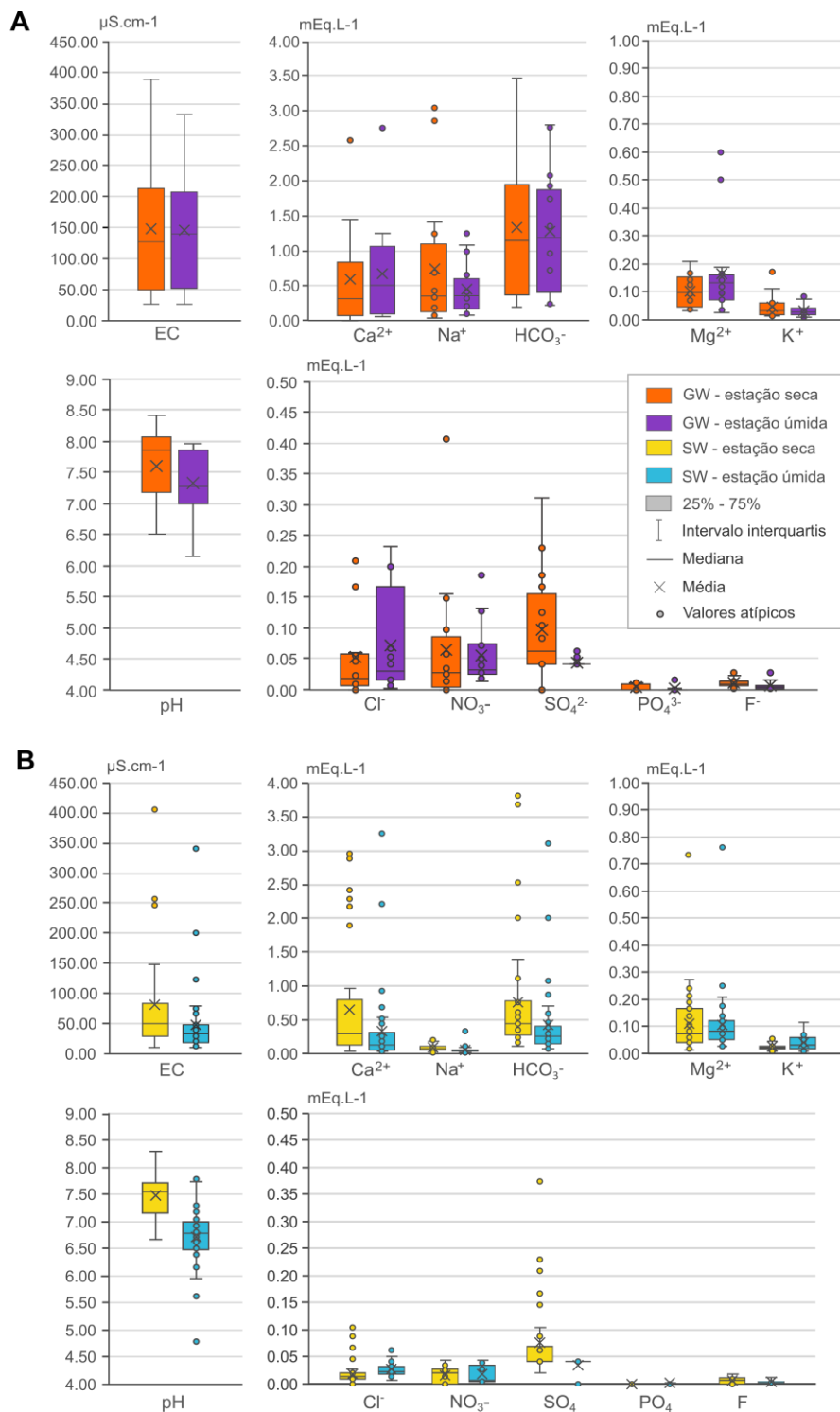


Figura 18 – Boxplots das características físico-químicas das amostras. A. Águas subterrâneas (GW) e B. Águas superficiais (SW). **Fonte:** Elaborado pela autora.

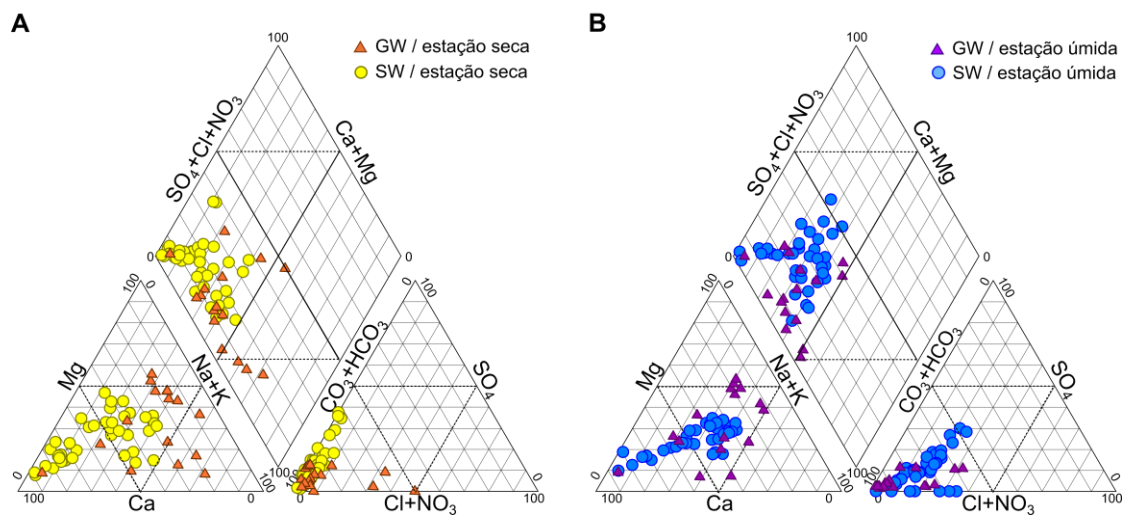


Figura 19 – Diagrama de Piper (1994) de amostras subterrâneas (GW) e superficiais (SW). A. Estação seca. B. Estação úmida. **Fonte:** Elaborado pela autora.

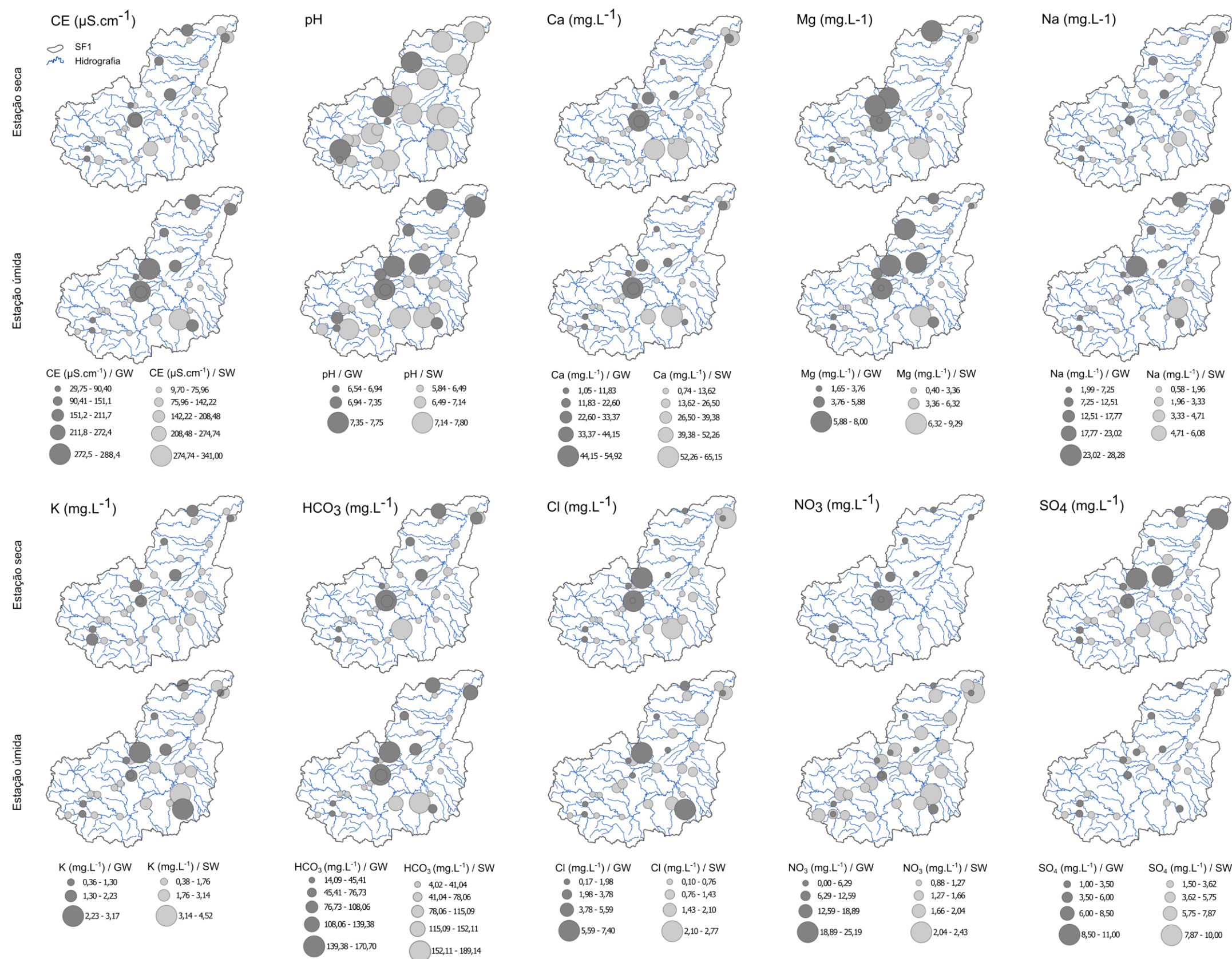


Figura 20 – Distribuição espacial de componentes hidroquímicos principais em SF1 durante a estação seca e úmida. **Fonte:** Elaborado pela autora.

- **Assinaturas isotópicas de hidrogênio e oxigênio**

A composição isotópica da precipitação ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$) em SF1 apresentou uma grande variação sazonal, com valores mais enriquecidos na estação seca e mais empobrecidos na estação úmida (Tabela 5, Figura 21a). A composição média de $\delta^2\text{H}$ foi de -10,34 ‰, com desvio padrão de 21,75 ‰ durante a estação seca, e de -56,03 ‰, com desvio padrão de 33,05 ‰ durante a estação úmida. Para $\delta^{18}\text{O}$, a composição média foi de -2,74 ‰, com desvio padrão de 2,75 ‰ durante a estação seca, e de -8,92 ‰, com desvio padrão de 4,16 ‰ durante a estação úmida. A composição do excesso de deutério (*d-excess*) foi em média de 11,60 ‰, com desvio padrão de 2,88 ‰ durante a estação seca, e de 15,35 ‰ com desvio padrão de 4,11 ‰ durante a estação úmida (Tabela 5, Figura 21b).

Ao comparar as médias ponderadas anuais e sazonais da área de estudo (SCN) com dados históricos da estação GNIP de Belo Horizonte (GNIP–BH), observou-se que as assinaturas isotópicas em SCN são mais empobrecidas, apesar de ambas as localidades apresentarem dominância da estação úmida (Figura 21c). Em SCN, a linha meteórica local (LMWL) é representada por $\delta^2\text{H} = 7,65 \pm 0,20 * \delta^{18}\text{O} + 11,52 \pm 1,50$, enquanto em BH, é representada por $\delta^2\text{H} = 8,10 \pm 0,09 * \delta^{18}\text{O} + 13,22 \pm 0,51$ (IAEA/WMO, 2024). Destaca-se que a série temporal analisada em SCN (17 meses) é pequena se comparada a BH (10 anos), indicando que essa LMWL ainda não é capaz de registrar toda a variabilidade climática da região.

A composição isotópica das águas subterrâneas manteve-se constante ao longo do ano, ao passo que nas águas superficiais, assim como na precipitação, houve variação sazonal (Figura 22a). A composição isotópica média das águas subterrâneas para $\delta^2\text{H}$ variou de -43,76 ‰, com desvio padrão de 2,24 ‰ durante a estação seca, e de -43,66 ‰, com desvio padrão de 2,46 ‰ durante a estação úmida. Para $\delta^{18}\text{O}$, variou de -6,70 ‰, com desvio padrão de 2,24 ‰ durante a estação seca, e de -6,71 ‰, com desvio padrão de 0,44 ‰ durante a estação úmida (Tabela 5, Figura 22b e Figura 22c).

Nas águas superficiais, a composição isotópica média foi mais enriquecida que a das águas subterrâneas na estação seca, e mais empobrecida durante a estação úmida. A média para $\delta^2\text{H}$ variou de -38,16 ‰, com desvio padrão de 2,52 ‰ durante a estação seca, e de -44,95 ‰, com desvio padrão de 13,13 ‰ durante a estação úmida. Para $\delta^{18}\text{O}$, variou de -6,14 ‰, com desvio padrão de 0,48 ‰ durante a estação seca, e de -7,07 ‰, com desvio padrão de 2,01 ‰ durante a estação úmida (Tabela 5, Figura 22b e Figura 22c).

Para *d*-excess, os valores foram mais elevados na precipitação, intermediários nas águas superficiais e mais baixos nas águas subterrâneas (Tabela 5, Figura 22a). Nas águas superficiais, foi em média de 10,93 ‰, com desvio padrão de 20,30 ‰ na estação seca, e de 11,63 ‰, com desvio padrão de 3,86 ‰ na estação úmida. Já nas águas subterrâneas, foi em média de 9,83 ‰, com desvio padrão de 3,52 ‰ durante a estação seca, e de 10,03 ‰, com desvio padrão de 2,69 ‰ durante a estação úmida.

Variações sazonais nas assinaturas isotópicas das águas subterrâneas e superficiais foram analisadas nas subdivisões de SF1 (Alto, Médio e Baixo SF1) (Tabela 6; Figura 23). Para as águas subterrâneas, o Alto SF1 apresentou os valores mais enriquecidos em ambas as estações. Já nas águas superficiais, durante a estação seca, observou-se uma tendência de enriquecimento isotópico no sentido do fluxo, acompanhada de uma diminuição nos valores de *d*-excess. Além disso, a rede de drenagem do Rio São Francisco exibiu valores mais empobrecidos nos afluentes da margem direita, revelando variações espaciais em sua composição isotópica (Tabela 7).

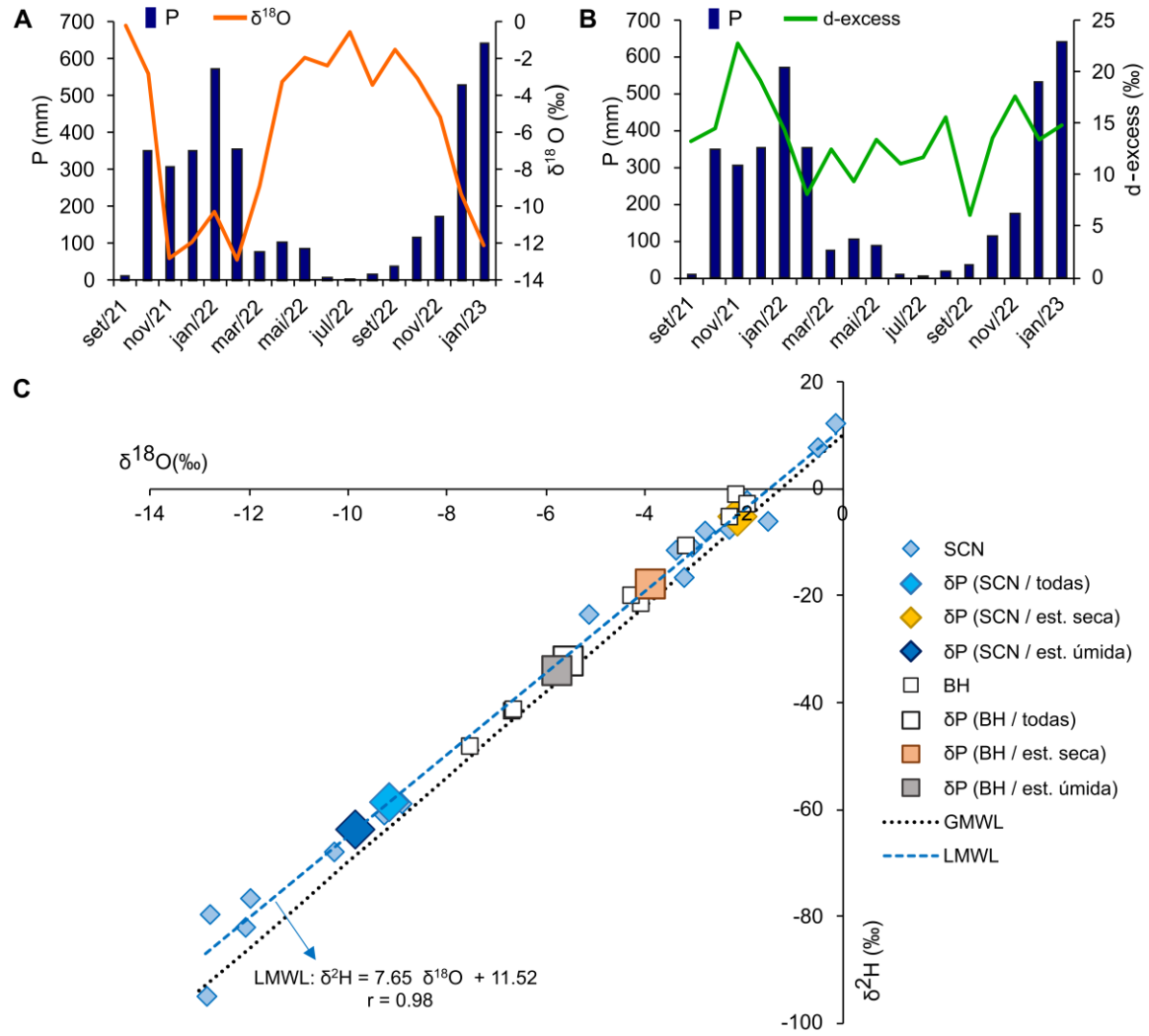


Figura 21 – A. Precipitação mensal (mm) e variação de $\delta^{18}\text{O}$ (‰) em SF1. B. Precipitação mensal e variação de *d-excess* (‰). C. Composição isotópica mensal de $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^2\text{H}$ em SCN (estação Serra da Canastra, 2021–2023; losangos azuis e amarelos) e em BH (estação Belo Horizonte; 2008–2018; quadrados cinza e laranja). P = precipitação; δP = média ponderada da precipitação; est. = estação; GMWL = Reta Meteorológica Global; LMWL = Reta Meteorológica Local; GMWL: $\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961). **Fonte:** Elaborado pela autora.

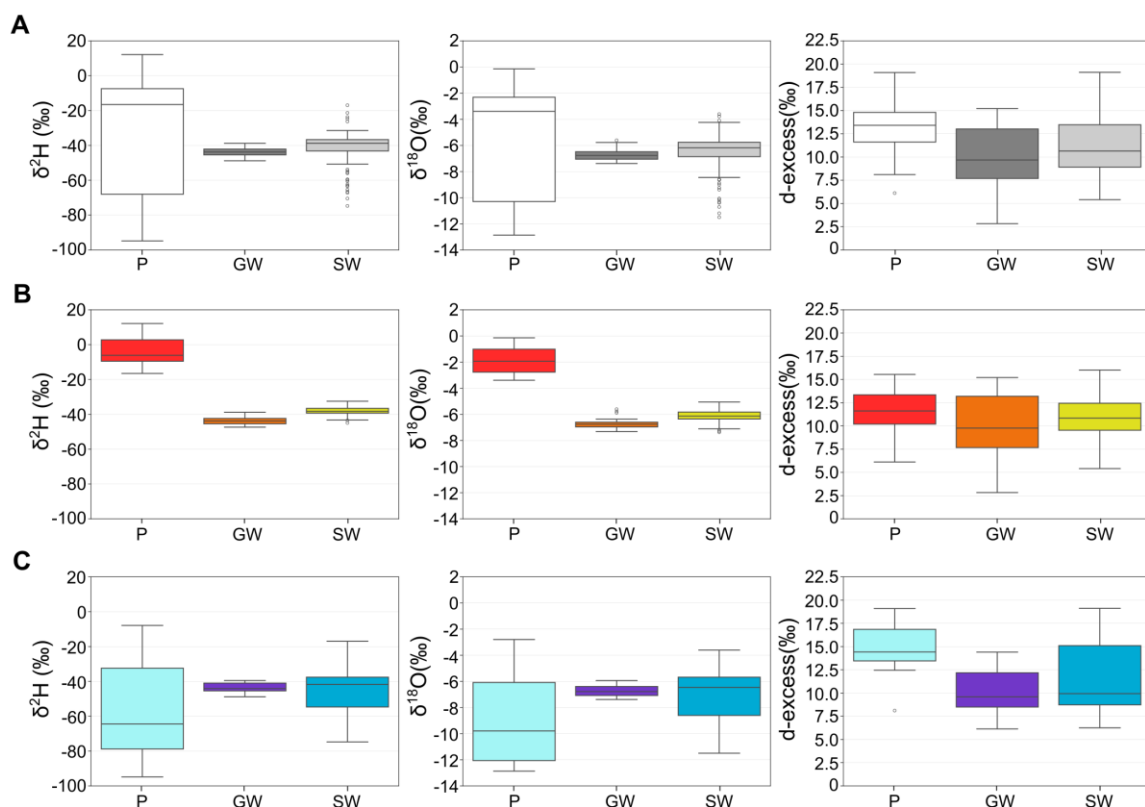


Figura 22 – Boxplots da composição isotópica média da precipitação (P), águas subterrâneas (GW) e superficiais (SW). A. Anual (tons de cinza). B. Estação seca (cores quentes). C. Estação úmida (cores frias).

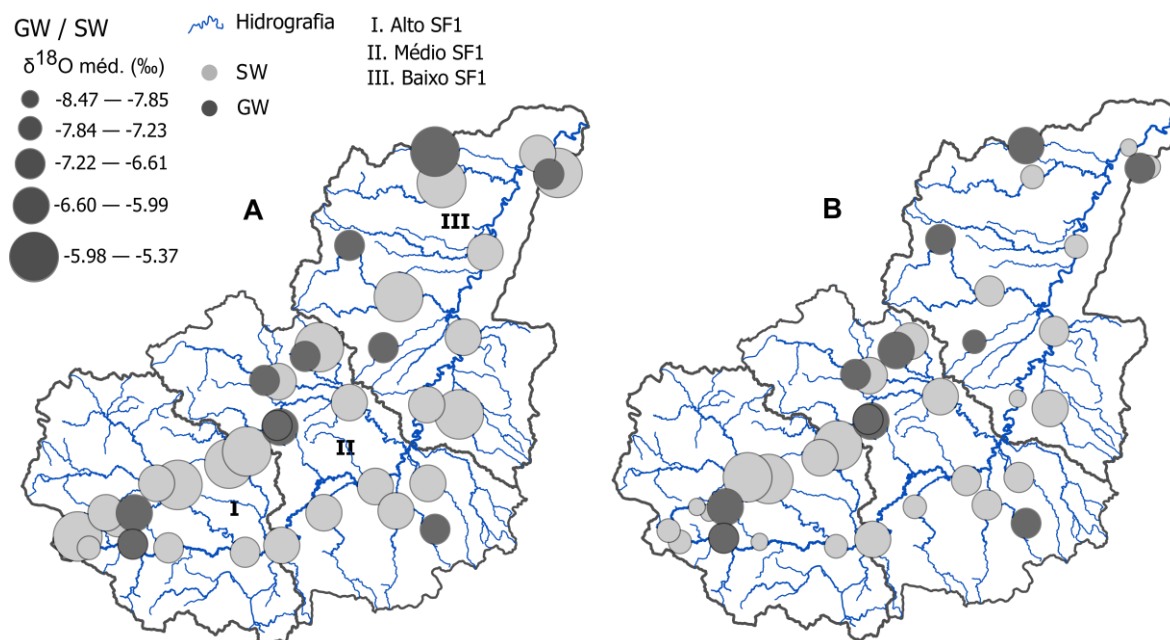


Figura 23 – Distribuição espacial da composição isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ (‰). A. Estação seca. B = Estação úmida. GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. **Fonte:** Elaborado pela autora.

Tabela 5 – Composição isotópica da precipitação, águas subterrâneas e superficiais em SF1 (‰). *D-exc.* = excesso de deutério. P = precipitação; GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais.

	Média ponderada		Média aritmética			Desvio Padrão		
	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	<i>d-exc.</i>	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	<i>d-exc.</i>
P (<i>n</i> = 17)								
Anual	-58,62	-9,17	-34,52	-6,01	13,58	36,13	4,69	3,97
Estação seca	-5,12	-2,12	-10,34	-2,74	11,60	21,75	2,75	2,88
Estação úmida	-63,87	-9,86	-56,03	-8,92	15,35	33,05	4,16	4,11
GW (<i>n</i> = 42)								
Anual			-43,71	-6,70	9,93	2,32	0,45	3,10
Estação seca			-43,76	-6,70	9,83	2,24	0,46	3,52
Estação úmida			-43,66	-6,71	10,03	2,46	0,44	2,69
SW (<i>n</i> = 107)								
Anual			-41,53	-6,60	11,28	9,97	1,52	3,17
Estação seca			-38,12	-6,14	10,93	2,52	0,48	2,30
Estação úmida			-44,95	-7,07	11,63	13,13	2,01	3,86

Tabela 6 – Distribuição espacial da composição isotópica de águas subterrâneas e superficiais no Alto, Médio e Baixo SF1 (‰). *D-exc.* = excesso de deutério; GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. Desv. Pad. = desvio padrão.

	Alto			Médio			Baixo		
	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	<i>d-exc.</i>	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	<i>d-exc.</i>	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	<i>d-exc.</i>
GW, estação seca (<i>n</i> = 21)									
Média	-42,83	-6,69	10,69	-44,31	-6,79	10,01	-43,52	-6,57	9,07
Desv. Pad	1,23	0,61	4,93	2,30	0,29	3,35	2,62	0,61	3,33
GW, estação úmida (<i>n</i> = 21)									
Média	-42,40	-6,61	10,47	-43,88	-6,65	9,29	-44,04	-6,83	10,63
Desv. Pad	1,81	0,34	4,20	2,78	0,42	2,28	2,43	0,52	2,45
SW, estação seca (<i>n</i> = 54)									
Média	-38,63	-6,25	11,39	-38,16	-6,16	11,12	-36,94	-5,79	9,39
Desv. Pad	3,18	0,57	2,70	1,62	0,31	1,63	1,42	0,31	1,57
SW, estação úmida (<i>n</i> = 53)									
Média	-45,32	-7,08	11,36	-42,42	-6,77	11,73	-48,59	-7,59	12,15
Desv. Pad	11,41	1,81	3,84	12,61	1,82	3,37	17,89	2,80	4,95

Tabela 7 – Distribuição especial da composição isotópica do Rio São Francisco e suas margens. (‰). *D-exc.* = excesso de deutério; SW = águas superficiais; Desv. Pad. = desvio padrão.

	Rio São Francisco			Margem direita			Margem esquerda		
	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	<i>d-exc.</i>	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	<i>d-exc.</i>	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	<i>d-exc.</i>
SW, estação seca (n = 54)									
Média	-38,86	-6,28	11,36	-39,83	-6,34	10,88	-36,61	-5,90	10,56
Desv. Pad	2,50	0,40	1,87	2,54	0,55	2,37	1,53	0,41	2,62
SW, estação úmida (n = 53)									
Média	-48,38	-7,45	11,19	-44,65	-7,11	12,23	-42,16	-6,73	11,68
Desv. Pad	10,72	1,67	3,67	9,08	1,48	3,82	16,31	2,49	4,16

● **Evolução Hidroquímica**

A composição hidroquímica das águas naturais é influenciada por uma combinação de processos, sendo os principais a precipitação atmosférica, as interações água-rocha e a evaporação. O impacto desses processos depende das condições físico-químicas iniciais da água, da resistência dos minerais ao intemperismo, do tempo de residência, além das características climáticas e topográficas da região de estudo (Berner, 1995; Elango & Kannan, 2007; Gibbs, 1970).

Utilizando o diagrama de Gibbs (1970), observou-se que a interação rocha-água foi o principal fator que influenciou a composição das águas superficiais e subterrâneas em SF1. No entanto, a precipitação também desempenhou um papel importante nas águas superficiais, mostrando uma influência mais expressiva neste compartimento do que nas águas subterrâneas (Figura 24).

Nas águas subterrâneas, o predomínio das interações água-rocha foi evidenciado pela pequena variação sazonal na CE e nas concentrações médias de Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- , refletindo um processo contínuo de dissolução silicatos e carbonatos ao longo do ano hidrológico. Por outro lado, o aumento discreto de pH durante a estação úmida reflete uma influência limitada da composição precipitação nas águas subterrâneas.

Durante a estação seca, com menor precipitação e, portanto, com maiores concentrações iônicas, as composições hidroquímicas de águas superficiais e subterrâneas mostraram-se similares. Esta semelhança indica que processos típicos das águas subterrâneas também influenciaram a química das águas superficiais na estação seca, evidenciando a conectividade entre esses reservatórios. Já na estação úmida, os valores de CE mais baixos e o pH mais ácido nas águas superficiais refletem uma diluição causada pela precipitação.

Utilizando os diagramas bivariados de Gaillardet (1999), as razões HCO_3^-/Na versus Ca/Na (mg.L^{-1}) e Mg/Na versus Ca/Na (mg.L^{-1}) revelaram que os íons HCO_3^- e Ca^{2+} , e Mg^{2+} e Ca^{2+} , respectivamente, se originaram tanto de silicatos quanto de carbonatos, sendo a alteração de silicatos mais pronunciada nas águas subterrâneas, e a de carbonatos, nas águas superficiais (Figura 25a e 25b).

A baixa mineralização em SF1, evidenciada pelos baixos valores de CE, reflete um tempo de residência relativamente curto nos sistemas aquíferos, e a presença de uma mineralogia resistente ao intemperismo. Nas águas subterrâneas, a composição hidroquímica está associada às unidades geológicas do Grupo Bambuí, que incluem as rochas terrígenas das formações Serra da Saudade e Serra de Santa Helena (siltito, arenito,

siltito glauconítico, fosforito e calcário raro, folhelho, siltito e calcário raro, respectivamente) e rochas carbonáticas da Formação Lagoa do Jacaré (calcário e folhelho) (Iglesias & Ulhein, 2009; Moreira et al., 2010). Já nas águas superficiais, a composição predominantemente carbonática se deve à menor resistência desses minerais ao intemperismo em um contexto de fluxo rápido, ao passo que os silicatos mais resistentes permanecem inalterados.

Variações sazonais nas concentrações iônicas médias refletem processos hidrogeoquímicos subjacentes. Nas águas subterrâneas, embora os teores de HCO_3^- tenham se mantido estáveis ao longo do ano hidrológico, as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram ligeiramente mais altas na estação úmida. Isso sugere que apenas uma quantidade mínima de CO_2 entrou no sistema, o suficiente para aumentar a dissolução de carbonatos, mas não de silicatos.

Nas águas superficiais, observou-se que as concentrações iônicas médias foram mais altas na estação seca e mais baixas na estação úmida, indicando um processo de diluição causado pela precipitação. No entanto, durante a estação úmida, foi registrada uma elevação nas concentrações de íons relacionados à agricultura, como K^+ , Cl^- e NO_3^- , sugerindo a lixiviação desses contaminantes do solo para os corpos d'água. Embora as concentrações atuais estejam abaixo dos limites estabelecidos pela legislação sanitária, essa tendência indica que uma futura expansão agrícola pode representar um risco aumentado de contaminação, caso não haja uma gestão adequada dessa expansão.

O diagrama de Piper (1944) fornece informações adicionais, indicando que, na estação úmida, as águas superficiais apresentaram uma mudança na dominância iônica de Ca^{2+} para Na^+ , com um aumento de SO_4^{2-} . Essas tendências são atribuídas ao aumento da precipitação e do escoamento superficial, que favorecem a dissolução de minerais ricos em Na, como feldspatos e evaporitos, além de intensificarem a troca iônica e a oxidação de minerais contendo SO_4^{2-} , como a pirita.

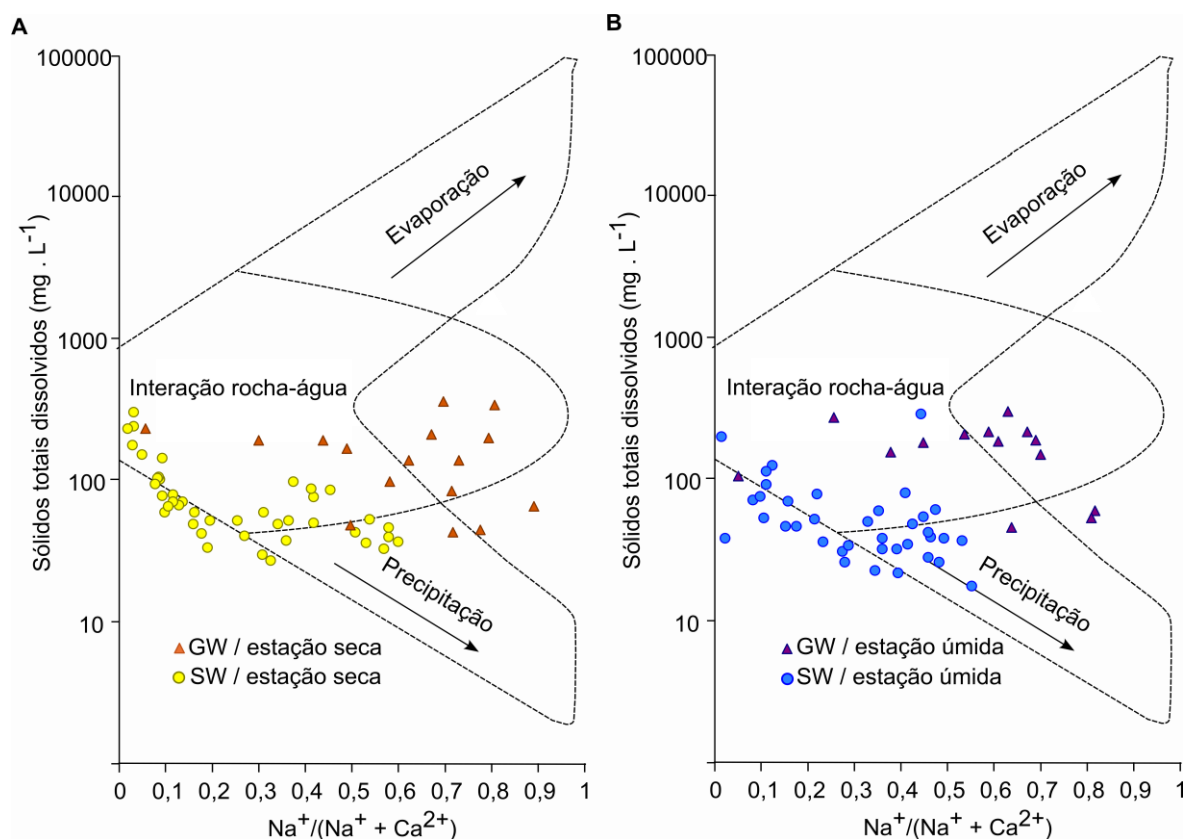


Figura 24 – Diagrama de Gibbs (1970) para amostras de águas subterrâneas (GW) e superficiais (SW). A. Estação seca. B. Estação úmida. Enquanto nas águas subterrâneas, a influência dos processos de interação rocha-água permanece praticamente inalterada entre as estações, nas águas superficiais, a contribuição da precipitação é mais elevada na estação úmida. **Fonte:** Elaborado pela autora.

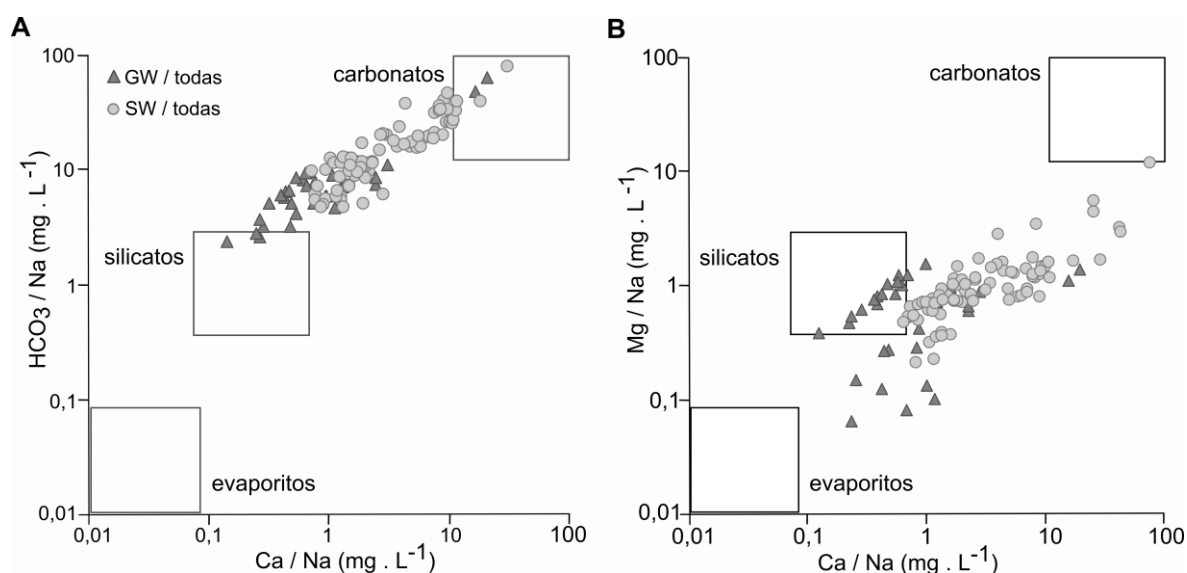


Figura 25 – Diagramas de Gaillardet (1999) para águas subterrâneas (GW, triângulos) e superficiais (SW, círculos). A. HCO_3^-/Na versus Ca/Na (mg.L^{-1}). B. Mg/Na versus Ca/Na (mg.L^{-1}). **Fonte:** Elaborado pela autora.

- **Traçadores químicos e isótopos estáveis como *proxies* na interação águas superficiais–subterrâneas**

As variações sazonais na composição isotópica na precipitação ao longo de SF1 seguiram um padrão de valores mais baixos de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ durante a estação úmida, e mais altos durante a estação seca. Em média, as amostras de SCN apresentaram valores de $\delta^{18}\text{O}$ cerca de 4‰ inferiores aos de BH, com base em um conjunto de dados históricos de 10 anos. Essa depleção isotópica pode ser atribuída a dois fatores: a maior altitude de SCN, com temperaturas médias mais baixas, o que intensifica o fracionamento isotópico durante a condensação; e os volumes excepcionalmente altos de precipitação registrados no sudeste do Brasil durante a estação úmida de 2021–2022. Esses eventos anômalos de precipitação, confirmados por níveis de Total de Água Precipitável (TPW, em inglês) que excedem a média de 30 anos (Figura 26), intensificaram os processos de destilação de Rayleigh, resultando em uma fase condensada maior, e na remoção preferencial de isótopos pesados.

As Linhas de Evaporação (ELs, em inglês), obtidas por regressão linear das amostras de águas superficiais e subterrâneas, fornecem informações sobre a conectividade entre esses sistemas, e sobre a intensidade da evaporação. Tanto as amostras de água superficiais quanto de águas subterrâneas se alinham à LMWL, confirmando sua origem meteórica. No entanto, as inclinações das ELs para esses reservatórios são consistentemente menores que as inclinações da LMWL e GMWL, indicando um enriquecimento isotópico por evaporação antes da infiltração das águas subterrâneas, ou durante o escoamento das águas superficiais, devido ao fracionamento cinético (Cappa et al., 2003). Já uma pequena parcela das amostras de águas superficiais está posicionada acima da LMWL, sugerindo contribuições localizadas de fontes de precipitação enriquecidas (Figura 27a e 27b).

As variações espaciais e sazonais nas inclinações das ELs evidenciam diferenças na dinâmica da evaporação e na conectividade entre águas superficiais e subterrâneas ao longo dos compartimentos de SF1 (Alto, Médio e Baixo) (Tabela 8). Durante a estação seca, as inclinações das ELs para ambos os reservatórios ficaram abaixo de 5, indicando forte influência da evaporação. No Alto SF1, a água subterrânea apresentou a menor inclinação de EL (2,81) entre os compartimentos, refletindo uma maior intensidade de evaporação e taxas de descarga mais lentas em comparação com as águas superficiais (4,53). Já no Médio e Baixo SF1, as inclinações das águas superficiais (3,96 e 3,72) foram ligeiramente menores que as das águas subterrâneas (4,96 e 3,86), sugerindo que a

evaporação foi mais intensa em superfície que em subsuperfície, e que as taxas de descarga foram mais rápidas nesses compartimentos. Especificamente no Baixo SF1, a similaridade entre as inclinações das ELs de águas superficiais (3,72) e subterrâneas (3,86) indica homogeneização isotópica e forte conectividade entre reservatórios.

Em conjunto, os padrões das inclinações de ELs durante a estação seca demonstram que a conectividade entre reservatórios e a natureza da descarga são diferentes em cada compartimento de SF1. No Alto SF1, a conectividade é mais limitada, e a descarga é mais lenta, enquanto no Médio e Baixo SF1, há interações mais rápidas e intensas entre esses sistemas. Diferenças nas taxas de descarga podem ser atribuídas a diferenças de declividade entre os compartimentos, mais altas do Alto SF1 e mais baixas no Médio e especialmente no Baixo SF1.

Na estação úmida, as inclinações das ELs das águas subterrâneas (3,16–4,88) permaneceram próximas às da estação seca, e foram consistentemente menores que as inclinações das águas superficiais (6,19–6,80). Já as inclinações das ELs das águas superficiais se mantiveram próximas da LMWL (7,65), indicando uma maior responsividade à precipitação nesse sistema. Estes contrastes revelam que enquanto as águas subterrâneas mantiveram uma assinatura isotópica de enriquecimento por evaporação constante ao longo do ano hidrológico, as águas superficiais demonstraram uma maior sensibilidade aos eventos de precipitação.

Em ambas as estações, os padrões nas inclinações das ELs destacam o papel da litologia no controle da conectividade entre reservatórios e das taxas de descarga das águas subterrâneas. No Alto SF1, as menores inclinações das ELs nas águas subterrâneas refletem taxas de descarga mais lentas, e uma resposta limitada à precipitação durante a estação úmida. Esse padrão é atribuído à ocorrência do Grupo Canastra (composto principalmente por filitos) na região, que é menos permeável do que a Formação Serra da Saudade (composta principalmente por siltitos), e que possui uma maior capacidade de reter as assinaturas isotópicas de eventos de recarga anteriores. Em contraste, no Médio SF1, as maiores inclinações das ELs nas águas subterrâneas indicam taxas de descarga mais rápidas e uma maior conectividade entre reservatórios, especialmente durante a estação úmida, quando as composições isotópicas estão mais próximas à LMWL. Esta maior capacidade de descarga é atribuída à ocorrência de aquíferos fraturados-cársticos da Formação Lagoa do Jacaré na região (composta majoritariamente por calcários e xistos), que fornecem caminhos eficientes para a infiltração.

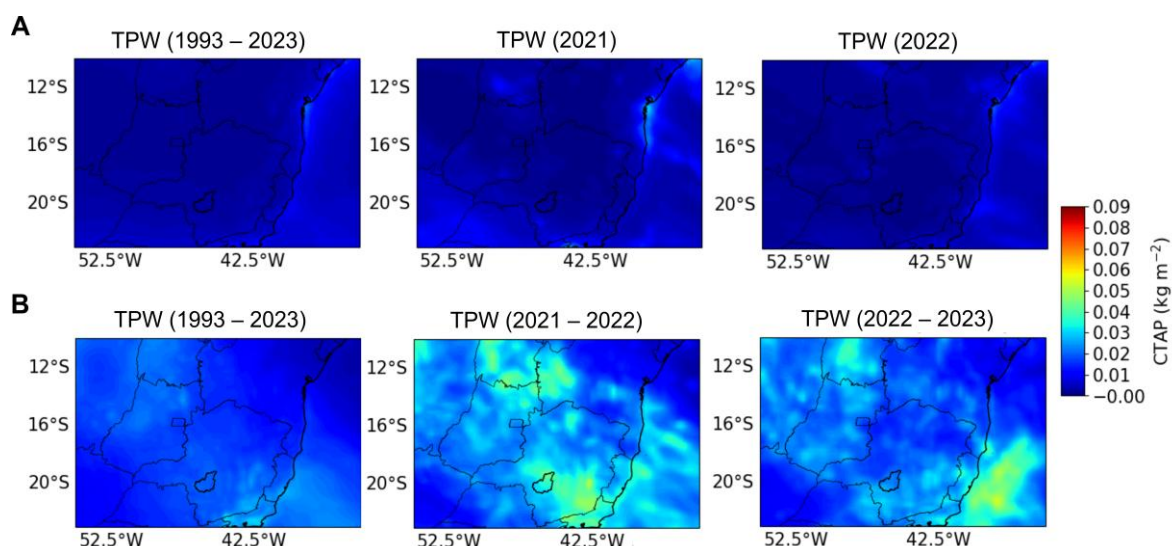


Figura 26 – Total de água precipitável (TPW, em inglês). A. Estação seca. B. Estação úmida. CTAP = coluna total de água precipitável. **Fonte:** Elaborado pela autora utilizando dados de C3S (2017).

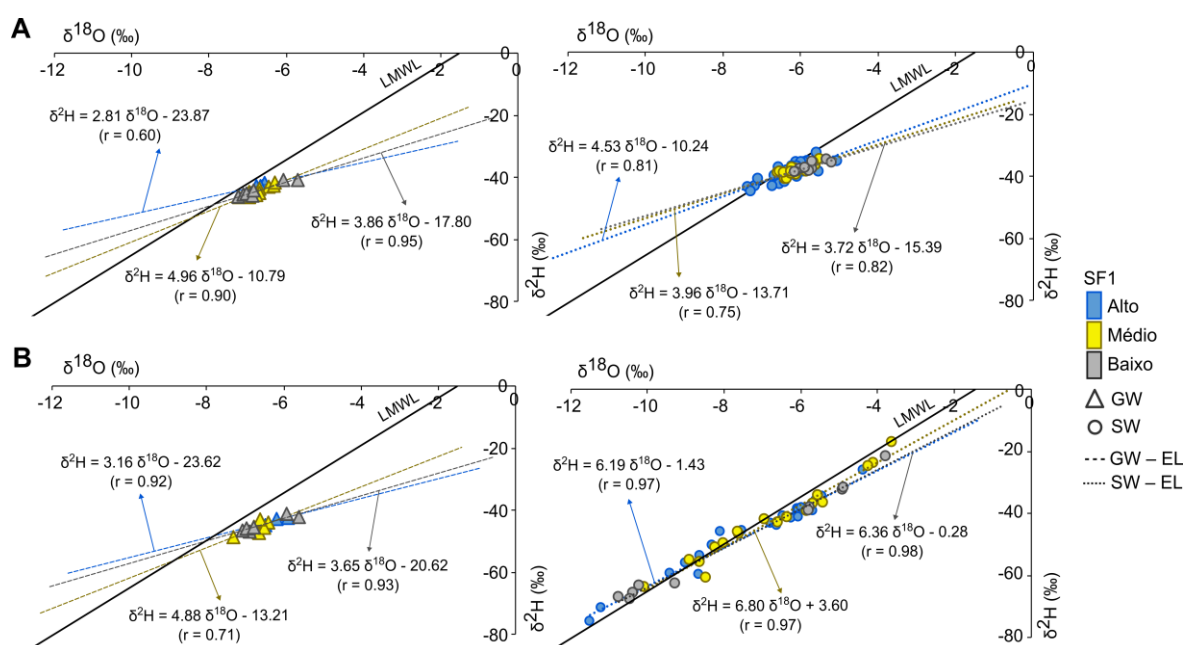


Figura 27 – Linhas de evaporação (ELs) para águas subterrâneas e superficiais. A. Estação seca. B. Estação úmida. LMWL = reta meteórica local. **Fonte:** Elaborado pela autora.

Para investigar a mistura e a conectividade entre águas superficiais e subterrâneas na estação seca e na estação úmida, foi aplicado o teste de Mann-Whitney nos três compartimentos de SF1 (Alto, Médio e Baixo). De acordo com o teste, se o valor $p < 0,05$, existem diferenças composicionais significativas entre os reservatórios superficiais e subterrâneos; e se $p = 1$, as composições são idênticas.

O teste revelou diferenças significativas ($p < 0,05$) na composição de águas superficiais e subterrâneas em ambas as estações, mas particularmente para Na^+ , HCO_3^-

e $\delta^2\text{H}$ durante a estação seca. No entanto, distribuições idênticas ($p = 1$) também foram observadas em alguns casos, em especial para NO_3^- , $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ durante a estação úmida (Tabela 9).

Entre os íons principais, diferenças composicionais significativas foram observadas em todos os compartimentos de SF1 durante a estação seca, principalmente para Na^+ e HCO_3^- . Como o HCO_3^- na água é exclusivamente proveniente da dissolução de rochas, sem fontes antrópicas ou outras interferências, e o Na^+ está associado às reações de troca iônica, essas diferenças composicionais são atribuídas à concentração mais elevada desses constituintes nas águas subterrâneas que nas águas superficiais. Isso ocorre devido a tempos de residência e de interação rocha-água mais prolongados nesses reservatórios. Já entre os isótopos, as diferenças composicionais refletem uma maior intensidade da evaporação nos reservatórios superficiais, com $\delta^2\text{H}$ mostrando maior sensibilidade ao fracionamento cinético do que $\delta^{18}\text{O}$.

Composições idênticas foram mais prevalentes durante a estação úmida, em especial para NO_3^- , PO_4^{3-} , $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ no Baixo SF1. Esse comportamento reflete uma maior conectividade e mistura entre reservatórios nessa região. Em ambas as estações, destaca-se a distribuição idêntica das concentrações de NO_3^- no Baixo SF1, evidenciando o seu potencial como contaminante de águas superficiais e subterrâneas ao longo de todo o período analisado.

Tabela 8 – Linhas de evaporação (ELs) de águas subterrâneas e superficiais no Alto, Médio e Baixo SF1. GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. **Fonte:** Elaborado pela autora.

	Alto	Médio	Baixo
Estação seca			
GW	$\delta^2\text{H} = 2.81 \delta^{18}\text{O} - 23.87$ ($r = 0.60$)	$\delta^2\text{H} = 4.96 \delta^{18}\text{O} - 10.79$ ($r = 0.90$)	$\delta^2\text{H} = 3.86 \delta^{18}\text{O} - 17.80$ ($r = 0.95$)
SW	$\delta^2\text{H} = 4.53 \delta^{18}\text{O} - 10.24$ ($r = 0.81$)	$\delta^2\text{H} = 3.96 \delta^{18}\text{O} - 13.71$ ($r = 0.75$)	$\delta^2\text{H} = 3.72 \delta^{18}\text{O} - 15.39$ ($r = 0.82$)
Estação úmida			
GW	$\delta^2\text{H} = 3.16 \delta^{18}\text{O} - 23.62$ ($r = 0.92$)	$\delta^2\text{H} = 4.88 \delta^{18}\text{O} - 13.21$ ($r = 0.71$)	$\delta^2\text{H} = 3.65 \delta^{18}\text{O} - 20.62$ ($r = 0.93$)
SW	$\delta^2\text{H} = 6.19 \delta^{18}\text{O} - 1.43$ ($r = 0.97$)	$\delta^2\text{H} = 6.80 \delta^{18}\text{O} + 3.60$ ($r = 0.97$)	$\delta^2\text{H} = 6.36 \delta^{18}\text{O} - 0.28$ ($r = 0.98$)

Tabela 9 – Estatística de Mann-Whitney (U) no Alto, Médio e Baixo SF1. Valores significativos ($p < 0,05$) estão em negrito. **Fonte:** Elaborado pela autora.

	Alto		Médio		Baixo	
	U	p	U	p	U	p
Estação seca						
Ca ²⁺	5,5	0,014	38	0,301	23,5	0,723
Mg ²⁺	21	0,319	40,5	0,384	26	0,953
Na ⁺	7	0,02	5,5	0,001	0	0,002
K ⁺	28	0,713	21	0,025	22	0,572
HCO ₃ ⁻	24	0,477	19	0,021	9	0,036
Cl ⁻	20,5	0,269	32	0,136	23,5	0,7
NO ₃ ⁻	7,5	0,019	36,5	0,234	27	1
SO ₄ ⁻	13	0,04	40	0,343	19	0,351
PO ₄ ⁻	22	0,235	52,5	0,918	13	0,087
F ⁻	29	0,784	27	0,05	15	0,08
δ ² H	5	0,007	1	< 0,001	0	< 0,001
δ ¹⁸ O	15	0,119	4	< 0,001	11,5	0,077
Estação úmida						
Ca ²⁺	17,5	0,456	8,5	0,023	17	0,175
Mg ²⁺	15,5	0,316	22	0,414	15	0,113
Na ⁺	0	0,004	1	0,002	0	0,001
K ⁺	12,5	0,142	28,5	0,912	7	0,012
HCO ₃ ⁻	0,5	0,005	1	0,002	2	0,003
Cl ⁻	17	0,406	7	0,012	12,5	0,059
NO ₃ ⁻	10,5	0,102	7,5	0,013	30	1
SO ₄ ⁻	10	0,031	20	0,073	16	0,054
PO ₄ ⁻	16	0,226	26,5	0,669	30	1
F ⁻	9	0,059	21,5	0,377	25	0,621
δ ² H	24	1	27	0,792	30	1
δ ¹⁸ O	21	0,77	30	1	30	1

- **Contribuições proporcionais das fontes de água para o fluxo superficial**

Para quantificar as contribuições proporcionais das águas subterrâneas e da precipitação para o fluxo superficial em SF1, foi aplicado um modelo de mistura bayesiana com duas componentes (*endmembers*). O modelo indicou que as águas subterrâneas foram a principal fonte para o fluxo superficial, contribuindo com uma média de 84,5% do fluxo durante a estação seca, e de 61,6% durante a estação úmida. Já a contribuição da precipitação foi, em média, de 15,5% na estação seca e de 38,4% na estação úmida, destacando sua importância para escoamento superficial durante o período úmido (Tabela 10; Figura 28).

O predomínio da contribuição de águas subterrâneas para o fluxo superficial reflete as características hidrogeológicas de SF1, onde o domínio fraturado-granular (F-Gr) prevalece, abrangendo 60,4% do território (Tabela 11). Este domínio, caracterizado por uma transmissividade intermediária a alta, fornece caminhos eficientes o fluxo subterrâneo. Os domínios fraturado (F, 30,1%), fraturado-cárstico (F-K, 5,9%) e granular (G, 3,60%), que são menos extensos, têm uma influência mais limitada na dinâmica do fluxo fluvial.

Em ambas as estações, o Médio SF1 apresentou a maior contribuição de água subterrânea para o fluxo fluvial, seguida pelo Alto e pelo Baixo SF1, uma descarga mais eficiente da água subterrânea para a água superficial no Médio SF1. Esse comportamento, conforme evidenciado pelas inclinações das ELs, e pela semelhança com a LMWL, pode ser atribuído a uma maior proporção do domínio Fr-K (16,3%), mais permeável, no Médio SF1, em comparação com o Alto e Baixo SF1, favorecendo a recarga, a descarga e a conectividade entre reservatórios.

No Alto SF1, a contribuição ligeiramente menor de água subterrânea reflete taxas de descarga mais lentas, conforme evidenciado pelas inclinações das ELs, sugerindo interações mais fracas entre reservatórios, em comparação com o Médio SF1. No Alto SF1 prevalece o domínio F (52,7%), menos permeável, seguido pelo domínio F-Gr (44,7%).

O Baixo SF1 apresentou uma menor contribuição de águas subterrâneas para o fluxo fluvial, mas demonstrou uma intensa conectividade entre reservatórios em ambas as estações. Essas interações são mais intensas durante a estação úmida, como evidenciado pelas distribuições estatisticamente idênticas de isótopos e de NO_3^- , e pelas

inclinações das ELs. Na região, predomina o domínio F-Gr (80,40%), o mais permeável entre todos.

Tabela 10 – Contribuição proporcional das águas subterrâneas e da precipitação para o fluxo do rio (águas superficiais). SF1 = sub-bacia São Francisco 1. Desv. Pad = desvio padrão. P = precipitação; GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais. **Fonte:** Elaborado pela autora.

	SF1		Alto		Médio		Baixo	
	P	GW	P	GW	P	GW	P	GW
Estação seca								
Média	0,155	0,845	0,154	0,846	0,146	0,854	0,162	0,838
Desv. Pad.	0,011	0,011	0,016	0,016	0,017	0,017	0,022	0,022
Estação úmida								
Média	0,384	0,616	0,372	0,628	0,347	0,653	0,471	0,529
Desv. Pad.	0,028	0,028	0,042	0,042	0,05	0,05	0,068	0,068

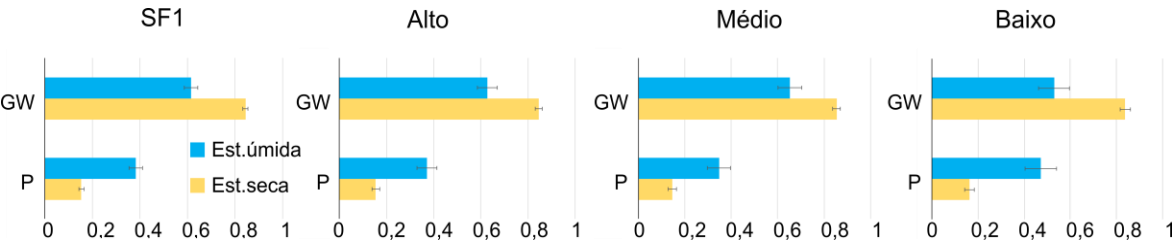


Figura 28 – Modelo de mistura bayesiana com duas componentes em SF1 e subdivisões para as estações seca e úmida. SF1 = sub-bacia São Francisco 1; P = precipitação; GW = águas subterrâneas; Est. = estação. **Fonte:** Elaborado pela autora.

Tabela 11 – Área proporcional de domínios hidrogeológicos. F = fraturado; F-Gr = fraturado-granular; F-K = fraturado-cárstico; K = cárstico; Gr = granular; SF1 = sub-bacia São Francisco 1. **Fonte:** Elaborado pela autora a partir das litologias de Fiume et al., 2022.

	SF1	Alto	Médio	Baixo
F	0.301	0.527	0.273	0.151
F-Gr	0.604	0.447	0.517	0.804
F-K	0.059	0.010	0.163	0.003
Gr	0.036	0.016	0.047	0.042

6.2 Conclusões

Na sub-bacia São Francisco 1, onde predominam sistemas aquíferos fraturados-granulares, a conectividade entre águas superficiais e subterrâneas esteve presente ao longo de todas as estações.

A análise hidroquímica indicou que as interações rocha-água foram o principal fator que influenciou a composição química de águas superficiais e subterrâneas, e que durante a estação úmida, a precipitação teve uma influência significativa na composição das águas superficiais.

A análise de isótopos estáveis indicou que enquanto as águas subterrâneas mantiveram uma composição isotópica constante ao longo das estações, as águas superficiais apresentaram variação sazonal, refletindo as contribuições da precipitação durante a estação úmida. Este padrão evidencia o a influência da precipitação para o fluxo superficial durante a estação úmida, e o papel fundamental das águas subterrâneas de sustentarem os fluxos superficiais durante o período seco, na forma de fluxo de base.

O alinhamento das amostras de águas superficiais e subterrâneas com a LMWL demonstrou que a precipitação regional foi a fonte principal dessas águas. O posicionamento da maioria das amostras abaixo da LMWL indicou enriquecimento isotópico por evaporação antes da infiltração, e durante o escoamento superficial.

As inclinações consistentes das ELs das águas subterrâneas ao longo das estações sugeriram que a descarga foi lenta e gradual, permitindo que os sistemas aquíferos retivessem as assinaturas isotópicas de eventos de recarga anteriores. A comparação entre inclinações de ELs de águas subterrâneas nos diferentes compartimentos de SF1 indicou que as taxas de descarga foram menores no Alto SF1 e maiores no Médio SF1, devido à ocorrência dos domínios hidrogeológicos fraturados e fraturado-cársticos, respectivamente. No Baixo SF1, inclinações semelhantes entre ELs de águas superficiais e subterrâneas indicaram homogeneização e mistura entre reservatórios.

O teste de Mann-Whitney para os traçadores químicos e isotópicos indicou diferenças composicionais significativas ($p < 0,05$) entre águas superficiais e subterrâneas em todas as estações, principalmente devido às diferenças de intensidade das interações rocha-água nesses sistemas. Também indicou distribuições idênticas ($p = 1$) durante a estação úmida, particularmente no Baixo SF1, evidenciando uma forte conectividade e mistura de águas nessa região.

O modelo de mistura bayesiana indicou que a água subterrânea foi a principal fonte do fluxo superficial em SF1, tanto durante a estação seca (84,5%), quanto na úmida

(61,6%). No Baixo SF1, as contribuições da precipitação foram mais elevadas do que em outros compartimentos, destacando a sensibilidade da região a variações sazonais da precipitação. A baixa declividade do terreno pode ser um fator importante para esse comportamento, já que possibilita um escoamento superficial mais lento, e um tempo mais prolongado de infiltração e mistura.

Para uma gestão eficiente dos recursos hídricos, é imprescindível considerar a existência de uma forte conectividade entre águas superficiais e subterrâneas na região, já que retiradas não controladas em um reservatório podem impactar negativamente o outro, ameaçando a sustentabilidade dos recursos hídricos. Especialmente durante a estação seca, quando a demanda por águas subterrâneas tende a ser maior, é imperativo monitorar essas retiradas.

Além disso, por causa do aumento do escoamento superficial durante a estação úmida, é importante monitorar os contaminantes associados a atividades agrícolas e ao uso de fertilizantes na região. Com o aumento de atividades agrícolas previsto para as próximas décadas, o monitoramento de contaminantes torna-se essencial para preservar a qualidade da água e a saúde pública.

Em um contexto de mudanças climáticas, espera-se que a intensificação do ciclo hidrológico afete os padrões de precipitação, como observado durante a estação chuvosa de 2021–2022. Em particular no Baixo SF1, os potenciais riscos de enchentes e impactos na infraestrutura durante chuvas intensas ressaltam a necessidade de adaptar estratégias de gestão para enfrentar esses desafios.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo analisou a composição hidroquímica e isotópica (H e O) da precipitação, águas superficiais e águas subterrâneas da sub-bacia SF1, e identificou uma forte conectividade entre os reservatórios, mesmo em um contexto predominante de aquíferos fraturados.

Contrariando a hipótese inicial de que o fluxo superficial seria majoritariamente oriundo da precipitação recente, os resultados indicaram que, tanto na estação seca quanto na úmida, o fluxo subterrâneo foi a principal fonte de contribuição para o escoamento superficial. Indicaram também que a descarga ocorreu de maneira lenta e gradual, preservando o sinal isotópico das águas subterrâneas ao longo das estações. A análise hidroquímica corroborou essas novas hipóteses, ao revelar a influência dos processos de interação rocha-água em ambos os reservatórios, e uma mínima variação composicional sazonal nas amostras águas subterrâneas.

O monitoramento isotópico piloto na BHRSF indicou que a descarga do sistema aquífero Urucuia, um sistema poroso, alterou o sinal isotópico do canal principal do Rio São Francisco, evidenciando uma forte conectividade rio-aquífero e destacando a dependência do rio da descarga subterrânea durante a estação seca, como apontado em estudos anteriores. Na região próxima à foz, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de excesso de deutério a próximos a 0‰ sugerem uma afinidade composicional com as águas oceânicas, indicando um possível avanço da influência do Atlântico no sistema fluvial a 77 km de distância da costa.

Esta pesquisa contribuiu para o avanço do conhecimento acerca da interação entre águas superficiais e subterrâneas em aquíferos fraturados utilizando isótopos estáveis e composição hidroquímica como traçadores, fornecendo subsídios para aprimorar a gestão de recursos hídricos na região. Apesar de não propor uma avaliação aprofundada sobre a qualidade da água, esta avaliação destacou a vulnerabilidade à contaminação por fertilizantes (e outros contaminantes agrícolas), especialmente no Baixo SF1 durante a estação úmida. Isso é particularmente alarmante em um cenário que prevê uma intensificação de eventos de precipitação extremos e aumento de produção agrícola para suprir às demandas econômicas. Pesquisas futuras podem empregar isótopos radioativos para estimar o tempo de recarga e de residência de águas subterrâneas, possibilitando a quantificação da reserva explorável, e contribuindo para a sustentabilidade dos recursos hídricos na região.

A implementação e ampliação de programas de monitoramento isotópico no Brasil, como os que vem sendo conduzidos pelo SGB, são fundamentais para aprimorar o entendimento dos processos hidrológicos em grandes bacias hidrográficas. A manutenção desses esforços possibilita tanto a replicação de estudos como este em outros trechos do Rio São Francisco, quanto a criação de séries temporais, essenciais para avaliar mudanças hidroclimáticas e subsidiar a gestão integrada dos recursos hídricos no país.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbott, B.W., Bishop, K., Zarnetske, J.P., et al., 2019. Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions. *Nat. Geosci.* 12, 533–540. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0374-y>.
- ANA – Agência Nacional de Águas, 2013. Áreas Aflorantes dos Aquíferos e Sistemas Aquíferos do Brasil em escala 1:1.000.000. Disponível em: <https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/api/records/3ec60e4f-85ea-4ba7-a90c-734b57594f90>. Acesso em 4 Out 2024.
- ANA – Agência Nacional de Águas, 2017. Estudos hidrogeológicos e de vulnerabilidade do Sistema Aquífero Urucuia: Proposição de modelo de gestão integrada compartilhada. In: Relatório Técnico Temático – Caracterização hidrogeoquímica das águas dos Sistemas Aquíferos Urucuia (SAU) e Areado (SAA). Brasília, DF, ANA.
- ANA – Agência Nacional de Águas, 2018. Hidrogeologia dos ambientes cársticos da Bacia do São Francisco para a Gestão de Recursos Hídricos. Relatório Final – Volume II – Hidrogeologia. ANA, Brasília, DF.
- ANA – Agência Nacional de Águas, 2021a. Atlas Irrigação: uso da água na agricultura irrigada, 2nd ed. Access in: 20 May 2024. Available at: <http://atlasirrigacao.ana.gov.br/>
- ANA – Agência Nacional de Águas, 2021b. Séries Históricas de Estações. Hidroweb: Sistemas de Informações Hidrológicas, versão 3.1.1. Available at: <https://www.snirh.gov.br/hidroweb/serieshistoricas>. Access in 17 Mar 2021.
- ANA – Agência Nacional de Águas, 2021c. Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2021: Relatório Pleno; Agência Nacional de Águas: Brasília, Brazil, 2021. Available at: <https://relatorio-conjuntura-ana-2021.webflow.io/capitulos/usos-da-agua>. Access in: 09 nov 23"
- Banks, E. W., Simmons, C. T., Love, A. J., & Shand, P., 2011. Assessing spatial and temporal connectivity between surface water and groundwater in a regional catchment: Implications for regional scale water quantity and quality. *Journal of Hydrology*, 404(1-2), 30-49.
- Batista, L.V., Gastmans, D., Sánchez-Murillo, R., Farinha, B.S., dos Santos, S.M.R., Kiang, C.H., 2018. Groundwater and surface water connectivity within the recharge area of Guarani aquifer system during El Niño 2014–2016. *Hydrol. Process.* 32 (16), 2483–2495. <https://doi.org/10.1002/hyp.13211>.
- Berner, E.K. and Berner, R.A., 1996. *Water, Air and Geochemical Cycles*. 2nd Edition, Global Environment.
- Berner, R. A., 1995. Chemical weathering and its effect on atmospheric CO₂ and climate. *Reviews in Mineralogy*. 31, 565-577. <https://doi.org/10.1515/9781501509650-015>

- Brasil, 1972. Decreto nº 70355, de 3 de abril de 1972. Cria o Parque Nacional da Serra da Canastra, no Estado de Minas Gerais, com os limites que especifica, e dá outras providências. Brasília, 03 abr. 1972. Available at: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-70355-3-abril-1972-418800-publicacaooriginal-1-pe.html>. Access in 10 June 2024.
- Brasil, 1997. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Brasília, 08 jan. 1997. Available at: <https://www.jusbrasil.com.br/legislacao/1882011255/lei-9433-97>. Access in 10 June 2024.
- Brodie, R., Sundaram, B., Tottenham, R., Hostetler, S., & Ransley, T., 2007. An overview of tools for assessing groundwater-surface water connectivity. Bureau of Rural Sciences, Canberra, Australia, 131.
- Cappa, C. D., Hendricks, M. B., DePaolo, D. J., & Cohen, R. C., 2003. Isotopic fractionation of water during evaporation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D16). <https://doi.org/10.1029/2003JD003597>
- CBHSF – Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, 2016. Plano de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (2016 - 2025). RF3 – Resumo executivo.
- CBHRSF – Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, 2025. SF Map: Regiões fisiográficas. Disponível em: <https://siga.cbhsaofrancisco.org.br/sfmap/>. Acesso em: 15 jan. 2025.
- CBH/SF1 – Comitê da Bacia Hidrográfica dos Afluentes do Alto São Francisco, 2022. Plano Diretor de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica dos Afluentes do Alto São Francisco (PDRH-SF1): Resumo Executivo. Lagoa da Prata, MG: Ecoplan - Skill. Access in 7 April 23. Available at: <https://pdrhsf1.com.br/>.
- CERH/MG – Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais, 2010. Deliberação Normativa CERH/MG nº 36, de 23 de Dezembro de 2010. Padroniza a utilização dos nomes, siglas e códigos das Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UPGRH) do Estado de Minas Gerais. Diário do Executivo de Minas Gerais, 24 dez. 2010. Access in 5 May 2021. Available at: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=15534>.
- Clark, I.D., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, 1st ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482242911>.
- Conant Jr, B., Robinson, C. E., Hinton, M. J., & Russell, H. A., 2019. A framework for conceptualizing groundwater-surface water interactions and identifying potential impacts on water quality, water quantity, and ecosystems. *Journal of Hydrology*, 574, 609-627.
- Cook, P., 2020. Introduction to isotopes and environmental tracers as indicators of groundwater flow. The Groundwater Project, Guelph, Ontario, Canada, 13.

- Coplen, T. B., Herczeg, A. L., & Barnes, C., 2000. Isotope engineering—using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems. In *Environmental tracers in subsurface hydrology* (pp. 79-110). Boston, MA: Springer US. In: *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Boston, MA: Springer US, 2000. p. 79-110.
- Craig, H., 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science*. 133, 1702-1703. DOI: 10.1126/science.133.3465.1702
- C3S – Copernicus Climate Change Service, 2017: ERA5: Fifth generation of ECMWF atmospheric reanalyses of the global climate. Copernicus Climate Change Service Climate Data Store (CDS). Access in 25 Jun 24. Available at <https://cds.climate.copernicus.eu/cdsapp#!/home>
- da Silva Barbosa, N., Leal, L.R.B., da Silva Barbosa, N., Klammler, H., dos Santos, R.L., do Rosário Zucchi, M., 2020. Hydrogeochemical and isotopic ($\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$) investigations of hydrologic dynamics of the southern Urucuia aquifer system. Brazil. *An. Institut. Geoci e*. 43 (3), 334–344. https://doi.org/10.11137/2020_3_334_344.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*. 16, 438-468. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x>
- de Graaf, I.E., Marinelli, B., Liu, S., 2024. Global analysis of groundwater pumping from increased river capture. *Environ. Res. Lett.* 19 (4), 044064. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ad383d>.
- Diniz, J. A. O., Monteiro, A. B., Silva, R. D. C. D., & Paula, T. L. F. D., 2014. Mapa hidrogeológico do Brasil ao milionésimo: nota técnica. CPRM. Disponível em: <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/15556>. Acesso em 17 abr 2023
- Elango, L. & Kannan, R., 2007. Rock–water interaction and its control on chemical composition of groundwater. *Developments in environmental science*. 5, 229-243. [https://doi.org/10.1016/S1474-8177\(07\)05011-5](https://doi.org/10.1016/S1474-8177(07)05011-5)
- Fetter, C. W., 2018. *Applied hydrogeology*. Waveland Press
- Fiume, B., Senhorinho, E. M., Nascimento, F. M. de F., Miranda, J. S. N., Abreu, M. C., Paula, T. L. F., 2022. Mapa hidrogeológico do estado de Minas Gerais, escala 1:500.000. Belo Horizonte, MG: Serviço Geológico do Brasil – SGB/ CPRM. Access in: 14 Jul 23. Available at: <https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/23412?locale=en>
- Gaillardet, J. D. B. L., Dupré, B., Louvat, P., & Allegre, C. J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical geology*, 159(1-4), 3-30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5)
- Galvão, P., Hirata, R., Halihan, T., Terada, R., 2017. Recharge sources and hydrochemical evolution of an urban karst aquifer, Sete Lagoas, MG, Brazil. *Environ. Earth Sci.* 76 (159). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6482-3>.
- Gan, M.A., Rodrigues, L.R. & Rao, V.B., 2009. Mon o na América do Sul. *Ch.* 19, 297-312.

- Gastmans, D., Garpelli, L. N., Sanots, V. D., Lima, C. D., Quaggio, C. S., Santarosa, L. V., & Kirchheim, R. E., 2021. Contribuição dos isótopos estáveis da água (H e O) no conhecimento dos aquíferos brasileiros: estado da arte e perspectivas futuras.
- Gat, J. R., & Gonfiantini, R., 1981. Stable isotope hydrology. Deuterium and oxygen-18 in the water cycle. A monograph prepared under the aegis of the IAEA/UNESCO working group on nuclear techniques in hydrology of the international hydrological programme.
- Gat, J. R., 1996. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24(1), 225-262.
- Gibbs, Ronald J., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*. 170 (3962), 1088-1090. <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- Gibson, J. J., Aggarwal, P., Hogan, J., Kendall, C., Martinelli, L. A., Stichler, W., ... & Herczeg, A. (2002). Isotope studies in large river basins: a new global research focus. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 83(52), 613-617. <https://doi.org/10.1029/2002EO000415>
- Gleeson, T., Wang-Erlandsson, L., Porkka, M., Zipper, S.C., Jaramillo, F., Gerten, D., et al., 2020. Illuminating water cycle modifications and earth system resilience in the Anthropocene. *Water Resour. Res.* 56 (4), e2019WR024957. <https://doi.org/10.1029/2019WR024957>.
- Gonçalves, R. D., Engelbrecht, B. Z., & Chang, H. K., 2017. Evolução da contribuição do Sistema Aquífero Urucuia para o Rio São Francisco, Brasil. *Águas Subterrâneas*, 32(1), 1–10. <https://doi.org/10.14295/ras.v32i1.28916>
- Gonçalves, R. D., Stollberg, R., Weiss, H., & Chang, H. K., 2020. Using GRACE to quantify the depletion of terrestrial water storage in Northeastern Brazil: The Urucuia Aquifer System. *Science of the Total Environment*, 705, 135845.
- Gröning, M., Lutz, H. O., Roller-Lutz, Z., Kralik, M., Gourcy, L., & Poltenstein, L., 2012. A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for delta O-18 and delta H-2 analysis of cumulative precipitation samples. *Journal of Hydrology*, 448, 195-200.
- Guo, Y., Zhang, S., Wang, S., Zhang, Y., Du, J., & Liao, L., 2023. Using stable isotopes ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and hydrochemistry to understand the genesis and hydrochemical processes of groundwater in Chongming Island, Yangtze Estuary. *Environmental Science and Pollution Research*. 30(35), 84300-84313. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28401-3>
- Halder, J., Terzer, S., Wassenaar, L. I., Araguás-Araguás, L. J., & Aggarwal, P. K., 2015. The Global Network of Isotopes in Rivers (GNIR): integration of water isotopes in watershed observation and riverine research. *Hydrology and Earth System Sciences*, 19(8), 3419-3431. <https://doi.org/10.5194/hess-19-3419-2015>
- He, C., Liu, Z., Wu, J., et al., 2021. Future global urban water scarcity and potential solutions. *Nat. Commun.* 12, 4667. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25026-3>.

- IAEA/WMO, 2024. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Access in 28 May 24. Available at: <https://nucleus.iaea.org/wiser>.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2002. Mapa de Clima do Brasil, escala 1:5.000.000. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/informacoes-ambientais/climatologia/15817-clima.html>. Acesso em: 16 jan. 2025
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011. Censo Brasileiro de 2010. Rio de Janeiro: IBGE. Acess in 18 Feb 23. Available at: <https://censo2010.ibge.gov.br/resultados.html>
- IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2022. Plano Diretor de Recursos Hídricos (PDRH) e do Enquadramento dos Corpos de Água para a Bacia Hidrográfica dos Afluentes do Alto São Francisco: Enquadramento dos Corpos de Água Superficiais da Bacia Hidrográfica do Alto São Francisco - RF3, 2022. Belo Horizonte: Igam, 2022. Disponível em: <http://www.repositorioigam.meioambiente.mg.gov.br/jspui/handle/123456789/4268> Acesso em 31 de janeiro de 2024.
- Iglesias, M., & Uhlein, A., 2009. Estratigrafia do Grupo Bambuí e coberturas fanerozóicas no vale do rio São Francisco, norte de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências*. 39 (2), 256-266. DOI:10.25249/0375-7536.2009392256266
- Jasechko, S., Birks, S.J., Gleeson, T., Wada, Y., Fawcett, P.J., Sharp, Z.D., et al., 2014. The pronounced seasonality of global groundwater recharge. *Water Resour. Res.* 50 (11), 8845–8867. <https://doi.org/10.1002/2014WR015809>.
- Kendall, C., & Caldwell, E. A., 1998. Fundamentals of isotope geochemistry. In *Isotope tracers in catchment hydrology* (pp. 51-86). Elsevier.
- Kendall, C., & Coplen, T. B., 2001. Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States. *Hydrological processes*, 15(7), 1363-1393.
- Kirchheim, R.E., Franzini, A. S., Santos, G. N., Kuhn, I. A., Lazzarotto, E. M., Moura, I. B. M., Imbiriba Jr, M., 2022. Relatório anual: Programa de aplicações isotópicas na hidrologia. Serviço Geológico do Brasil (SGB). Disponível em: <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/23415>. Acesso em: 15 jan. 2025.
- Kreis, M., Taupin, J.D., Patris, N., Martins, E.S., 2020. Isotopic characterisation and dating of groundwater recharge mechanisms in crystalline fractured aquifers: example of the semi-arid Banabuiú watershed (Brazil). *Isot. Environ. Health Stud.* 56 (5–6), 418–430. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1797275>.
- Kumar, A., Sanyal, P., Agrawal, S., 2019. Spatial distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values of water in the Ganga river basin: Insight into the hydrological processes. *Journal of Hydrology*. 571, 225-234. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.01.044>

- Kummu, M., Guillaume, J., de Moel, H., et al., 2016. The world's road to water scarcity: shortage and stress in the 20th century and pathways towards sustainability. *Sci. Rep.* 6, 38495. <https://doi.org/10.1038/srep38495>.
- Li, Z., Coles, A. E., & Xiao, J., 2019. Groundwater and streamflow sources in China's Loess Plateau on catchment scale. *Catena*. 181, 104075. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104075>
- Lima, G.F.C., de Carvalho Filho, C.A., Ferreira, V.G., Lima, J.D.S.D., Marques, E.D., Minardi, P.S.P., et al., 2023. Establishing a water baseline for the unconventional gas industry: a multiple environmental isotopes assessment (^{18}O , 2H , 3H , ^{13}C , and ^{14}C) of surface and groundwater in the São Francisco Basin. Brazil. *Appl. Geochem.* 159, 105818. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105818>.
- Liu, Y., Yamanaka, T., 2012. Tracing groundwater recharge sources in a mountain–plain transitional area using stable isotopes and hydrochemistry. *J. Hydrol.* 464, 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.06.053>.
- Liu, J., Yang, H., Gosling, S.N., Kummu, M., Florke, M., Pfister, S., et al., 2017. Water scarcity assessments in the past, present, and future. *Earth's Future* 5 (6), 545–559. <https://doi.org/10.1002/2016EF000518>.
- Lucas, M. C., Kublik, N., Rodrigues, D. B., Meira Neto, A. A., Almagro, A., Melo, D. D. C. et al., 2020. Significant baseflow reduction in the Sao Francisco river basin. *Water*. 13(1), 2. <https://doi.org/10.3390/w13010002>
- Lucon, T.N., Costa, A.T., Galvão, P., Leite, M.G.P., Madeira, T., Nogueira, L.B., 2020. Recharge sources and hydraulic communication of karst aquifer, São Miguel watershed, MG, Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.* 100, 102591. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102591>.
- Ma, R., Chen, K., Andrews, C. B., Loheide, S. P., Sawyer, A. H., Jiang, X., ... & Zheng, C., 2024. Methods for quantifying interactions between groundwater and surface water. *Annual Review of Environment and Resources*, 49.
- Mann, H. B., & Whitney, D. R., 1947. On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. *The annals of mathematical statistics*, 50-60. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177730491>
- Mao, H., Wang, G., Shi, Z., Liao, F., Xue, Y., 2021. Spatiotemporal variation of groundwater recharge in the lower reaches of the Poyang Lake Basin, China: insights from stable hydrogen and oxygen isotopes. *J. Geophys. Res. Atmos.* 126 (6). <https://doi.org/10.1029/2020jd033760>.
- McKnight, P. E., & Najab, J., 2010. Mann-Whitney U Test. *The Corsini encyclopedia of psychology*, 1-1. <https://doi.org/10.1002/9780470479216.corpsy0524>
- Mekonnen, M.M., Hoekstra, A.Y., 2016. Four billion people facing severe water scarcity. *Sci. Adv.* 2 (2), e1500323. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500323>.

- Minas Gerais, 1999. Lei nº 13.199, de 29 de janeiro de 1999. Dispõe sobre a política estadual de recursos hídricos e dá outras providências. Belo Horizonte, 29 jan. 1999. Available at: <https://www.almg.gov.br/legislacao-mineira/texto/LEI/13199/1999/?cons=1>. Access in 10 June 2024.
- Minas Gerais, 2004. Decreto nº 43.711, de 8 de janeiro de 2004. Institui o Comitê da Bacia Hidrográfica dos Afluentes do Alto São Francisco. Belo Horizonte, 08 jan. 2004. Available at: <https://www.almg.gov.br/legislacao-mineira/texto/DEC/43711/2004/>. Access in 10 June 2024.
- Moreira, D. S., Uhlein, A., Uhlein, G. J., Sial, A. N., & Koester, E., 2021. Ediacaran/Early Cambrian Serra da Saudade Formation, Bambuí Group: the sedimentary record of a foreland basin in Southeastern Brazil. *Brazilian Journal of Geology*. 51, e20210029. <https://doi.org/10.1590/2317-4889202120210029>
- Oliveira, M.S., Neves, M.A., Caxito, F.A., Moreira, R.M., 2022. 18O, 2H, and 3H isotopic data for understanding groundwater recharge and circulation systems in crystalline rocks terrain of southeastern Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.* 116, 103794. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103794>.
- ONS – Operador Nacional do Sistema Elétrico, 2025. O sistema agora: Reservatórios. Subsistema Nordeste. Available at: <https://www.ons.org.br/paginas/energia-agora/reservatorios>. Access in: 08 jan. 2025
- Padrón, R.S., Gudmundsson, L., Decharme, B., et al., 2020. Observed changes in dry- season water availability attributed to human-induced climate change. *Nat. Geosci.* 13, 477–481. <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0594-1>.
- Parnell, A., 2021. *simmr: A Stable Isotope Mixing Model*. R package version 0.4.6.9000. Available at: <https://CRAN.R-project.org/package=simmr>.
- Parnell, A. C., Phillips, D. L., Bearhop, S., Semmens, B. X., Ward, E. J., Moore, J. W., ... & Inger, R., 2013. Bayesian stable isotope mixing models. *Environmetrics*, 24(6), 387-399. <https://doi.org/10.1002/env.2221>
- Peel, M. C., Finlayson, B. L. & McMahon, T. A., 2007. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification, *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 11, 1633–1644. <https://doi.org/10.5194/hess-11-1633-2007>.
- Pfahl, S., & Sodemann, H., 2014. What controls deuterium excess in global precipitation?. *Climate of the Past*, 10(2), 771-781.
- Phillips, D. L., Inger, R., Bearhop, S., Jackson, A. L., Moore, J. W., Parnell, A. C., ... & Ward, E. J., 2014. Best practices for use of stable isotope mixing models in food-web studies. *Canadian Journal of Zoology*, 92(10), 823-835. <https://doi.org/10.1139/cjz-2014-0127>
- Piper, A. M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*. 25 (6), 914-928. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>

- Poeter, E., Fan, Y., Cherry, J., Wood, W., Mackay, D., 2020. Groundwater in our water cycle – getting to know Earth’s most important fresh water source. The Groundwater Project, Guelph, Ontario, Canada.
- Pradhan, R.M., Behera, A.K., Kumar, S., Kumar, P., Biswal, T.K., 2022. Recharge and geochemical evolution of groundwater in fractured basement aquifers (NW India): insights from environmental isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and ^3H) and hydrogeochemical studies. *Water* 14 (3), 315. <https://doi.org/10.3390/w14030315>.
- Projeto Mapbiomas, 2023. Coleção 8 (1985 a 2022) da Série Anual de Mapas de Uso e Cobertura da Terra do Brasil. Access in: 29 Feb. 2024. Available at: <https://mapbiomas.org/>
- Qu, S., Wang, C., Yang, N., Duan, L., Yu, R., Zhang, K., et al., 2023. Large-scale surface water-groundwater origins and connectivity in the Ordos Basin, China: Insight from hydrogen and oxygen isotopes. *Environmental Research*. 236, 116837. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116837>
- R Coreteam, 2020. RA language and environment for statistical computing, R Foundation for Statistical Computing. <http://www.r-project.org/index.html>
- Ramos, M., Quaggio, C. S., Dos Santos, V., Costa, V. E., Muller, C., Athayde, G., Kirchheim, R. E., Gastmans, D. Deciphering Surface Water-Groundwater Connectivity Using Chemical and Stable Isotope Tracers (H and O) in the Headwaters of São Francisco River, Brazil. *Science of Total Environment*, 958, 177971. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177971>
- Reboita, M. S., Gan, M. A., Rocha, R. P. D., & Ambrizzi, T., 2010. Regimes de precipitação na América do Sul: uma revisão bibliográfica. *Revista brasileira de meteorologia*, 25, 185-204.
- Reboita, M. S., Krusche, N., Ambrizzi, T., & da Rocha, R. P., 2012. Entendendo o Tempo e o Clima na América do Sul. *Terra didática*, 8(1), 34-50.
- Rice, E. W., Eaton, A. D. & Baird, R.B. (Ed.), 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater, 10th ed. Washington, DC: American Public Health Association.
- Rozanski, K., Froehlich, K., & Mook, W. G., 2001. Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications, v. III: Surface water.
- Santarosa, L.V., Gastmans, D., Sánchez-Murillo, R., dos Santos, V., Batista, L.V., Betancur, S.B., 2021. Stable isotopes reveal groundwater to river connectivity in a mesoscale subtropical watershed. *Isot. Environ. Health Stud.* 57 (3), 236–253. <https://doi.org/10.1080/10256016.2021.1877701>.
- Santos, M.S., Costa, V.A.F., Fernandes, W. dos S., Paes, R.P., 2019. Time-space characterization of droughts in the São Francisco river catchment using the standard precipitation index and continuous wavelet transform. *RBRH* 24, e28. <https://doi.org/10.1590/2318-0331.241920180092>.

- SGB – Serviço Geológico do Brasil, 2024. Sistema de Informação de Águas Subterrâneas (SIAGAS). Disponível em: https://siagasweb.sgb.gov.br/layout/pesquisa_complexa.php. Acesso em: 5 Out 2024.
- Simler, R., 2014. Diagrammes, version 8.41 [computer software]. Avignon: Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon. Available at: <https://terre-et-eau.univ-avignon.fr/equipements-de-terrain-et-de-laboratoire/logiciels/#1>
- The Jamovi Project, 2022. Jamovi, version 2.3 [computer software]. Available at.
- Uchôa, J.G.S.M., Oliveira, P.T.S., Ballarin, A.S. et al., 2024. Widespread potential for streamflow leakage across Brazil. *Nat Commun* 15, 10211. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-54370-3>. Acesso em 10 Jan 2025.
- Víglío, E.P., Cunha, F.G., 2018. Atlas geoquímico da bacia do Rio São Francisco: Minas Gerais. SGB/CPRM – Serviço Geológico do Brasil: Belo Horizonte, MG. Access in 5 May 23. Available at: <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/20939>.
- Vörösmarty, C.J., Green, P., Salisbury, J., Lammers, R.B., 2000. Global water resources: vulnerability from climate change and population growth. *Science* 289, 284–288. <https://doi.org/10.1126/science.289.5477.284>.
- Wada, Y., Van Beek, L.P., Wanders, N., Bierkens, M.F., 2013. Human water consumption intensifies hydrological drought worldwide. *Environ. Res. Lett.* 8 (3), 034036. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/3/034036>.
- Weninger, G., 1985. Principal freshwater-types and comparative hydrochemistry of tropical running water systems. *Révue d'Hydrobiologie Tropicale*, 18(2), 79-110.
- Winter, T. C. et al. 1998. Ground water and surface water: a single resource. U.S. Geological Survey Circular 1139, p. 79.
- Wright, S.N., Novakowski, K.S., 2019. Groundwater recharge, flow and stable isotope attenuation in sedimentary and crystalline fractured rocks: spatiotemporal monitoring from multi-level wells. *J. Hydrol.* 571, 178–192. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.01.028>.
- Xie, J., Liu, X., Jasechko, S., Berghuijs, W. R., Wang, K., Liu, C., ... & Koirala, S., 2024. Majority of global river flow sustained by groundwater. *Nature Geoscience*, 17(8), 770-777.
- Zalán, P. V.; Silva, P. C. R., 2007. Bacia do São Francisco. *Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro*, v. 15, n. 2, p. 561–571. Disponível em: <https://bgp.petrobras.com.br/bgp/article/view/356>. Acesso em: 22 jan. 2025.
- Zhang B., Song X., Zhang, Y., Han, D., Tang, C., Yang, L., & Wang, Z., 2015. The relationship between and evolution of surface water and groundwater in Songnen Plain, Northeast China. *Environmental Earth Sciences*. 73, 8333-8343. DOI 10.1007/s12665-014-3995-x

- Zhang, B., Song, X., Zhang, Y., Ma, Y., Tang, C., Yang, L., & Wang, Z. L., 2016. The interaction between surface water and groundwater and its effect on water quality in the Second Songhua River basin, northeast China. *Journal of Earth System Science*, 125, 1495-1507.
- Zhang, L., Yuan, R., Song, X., & Xia, J., 2018. Spatial variation of stable isotopic composition in surface waters of the Huai River basin, China and the regional hydrological implication. *Hydrology Research*. 49 (5), 1452-1466. <https://doi.org/10.2166/nh.2017.027>
- Zhao, D., Wang, G., Liao, F., Yang, N., Jiang, W., Guo, L., et al., 2018. Groundwater- surface water interactions derived by hydrochemical and isotopic (^{222}Rn , deuterium, oxygen-18) tracers in the Nomhon area, Qaidam Basin, NW China. *J. Hydrol.* 565, 650–661. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.08.066>.
- Zhou, S., Williams, A.P., Lintner, B.R., Findell, K.L., Keenan, T.F., Zhang, Y., Gentine, P., 2022. Diminishing seasonality of subtropical water availability in a warmer world dominated by soil moisture–atmosphere feedbacks. *Nat. Commun.* 13 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33473-9>.
- Zipper, S., Brookfield, A., Ajami, H., Ayers, J.R., Beightel, C., Fienen, M.N., et al., 2024. Streamflow depletion caused by groundwater pumping: fundamental research priorities for management-relevant science. *Water Resour. Res.* 60 (5), e2023WR035727. <https://doi.org/10.1029/2023WR035727>.

ANEXO – Resultados analíticos

Tabela A1 – Pontos de amostragem e composição isotópica de amostras do Rio São Francisco (Datum: WGS 1984). GD = graus decimais. **Fonte:** Kirchheim et al., 2022.

Amostra	Latitude (GD)	Longitude (GD)	d ² H (‰)	d ¹⁸ O (‰)	d-excess (‰)
A01	-15,74	-43,59	-24,84	-2,89	-1,70
A02	-15,60	-44,40	-25,96	-3,16	-0,70
A03	-14,76	-43,93	-26,34	-3,85	4,46
A04	-16,69	-45,24	-29,22	-4,02	2,96
A05	-16,27	-45,31	-21,72	-2,75	0,25
A06	-16,37	-45,06	-27,06	-3,51	1,01
A07	-19,95	-44,31	-35,52	-5,31	6,99
A08	-17,59	-44,71	-32,97	-4,61	3,92
A09	-17,37	-44,94	-27,74	-3,74	2,19
A10	-19,51	-45,00	-33,90	-4,92	5,50
A11	-19,28	-45,28	-36,09	-5,26	6,02
A12	-12,18	-43,22	-25,32	-3,56	3,13
A13	-12,09	-44,96	-21,49	-3,48	6,36
A14	-12,01	-44,94	-19,26	-3,50	8,75
A15	-11,05	-45,20	-16,57	-2,89	6,55
A16	-11,02	-45,53	-16,16	-2,77	5,96
A17	-11,02	-45,55	-17,70	-3,12	7,25
A18	-12,24	-45,30	-20,66	-3,35	6,13
A19	-12,19	-45,49	-19,32	-3,29	7,02
A20	-12,30	-45,45	-20,19	-3,32	6,41
A21	-12,16	-45,60	-17,41	-2,74	4,54
A22	-12,18	-46,17	-19,12	-3,08	5,52
A23	-12,30	-45,85	-20,21	-3,37	6,73
A24	-12,12	-45,81	-18,88	-3,08	5,77
A25	-13,13	-45,79	-22,12	-3,46	5,56
A26	-12,95	-45,55	-21,92	-3,40	5,32
A27	-12,80	-45,56	-22,00	-3,55	6,39
A28	-12,79	-45,95	-22,54	-3,59	6,18
A29	-12,69	-45,93	-22,48	-3,54	5,81
A30	-11,89	-45,60	-16,74	-2,73	5,10
A31	-12,38	-44,97	-19,87	-3,11	5,01
A32	-12,40	-44,95	-21,03	-3,10	3,80
A33	-12,33	-45,02	-22,24	-3,46	5,46
A34	-12,64	-45,08	-21,84	-3,56	6,62
A35	-12,43	-45,09	-22,21	-3,40	5,01
A36	-12,49	-45,20	-21,88	-3,32	4,66
A37	-12,12	-45,07	-21,25	-3,28	4,96
A38	-12,15	-45,00	-20,56	-3,23	5,27
A39	-12,16	-45,01	-21,70	-3,48	6,12
A40	-9,77	-36,99	20,74	3,35	-6,05
A41	-9,67	-36,88	18,51	2,45	-1,05

A42	-10,43	-35,53	-4,55	0,05	-4,93
A43	-10,29	-35,42	-3,62	0,13	-4,62
A44	-9,97	-37,00	-5,91	-0,13	-4,85
A45	-10,03	-35,70	11,39	0,78	5,13
A46	-9,75	-36,55	-6,03	-0,28	-3,81
A47	-9,63	-36,24	-6,58	-0,24	-4,68
A48	-12,19	-43,22	-22,90	-2,95	0,70
A49	-12,41	-45,12	-22,08	-3,24	3,86
A50	-12,70	-43,23	-23,96	-3,05	0,46
A51	-9,66	-37,12	-22,59	-3,78	7,63
A52	-13,26	-43,44	-24,24	-3,24	1,68
A53	-13,07	-44,72	-22,79	-3,67	6,55
A54	-12,14	-45,10	-21,84	-3,67	7,48
A55	-13,63	-45,01	-25,26	-4,23	8,59
A56	-13,74	-45,46	-24,68	-4,23	9,12
A57	-11,61	-44,16	-20,68	-3,49	7,26
A58	-11,86	-45,12	-19,59	-3,36	7,28
A59	-11,09	-43,14	-18,72	-3,08	5,91
A60	-13,34	-44,64	-23,53	-3,99	8,40
A61	-11,36	-43,85	-15,13	-2,36	3,73
A62	-12,41	-45,12	-22,50	-3,53	5,70
A63	-13,40	-44,20	-24,17	-3,95	7,42
A64	-13,17	-44,68	-22,67	-3,62	6,32
A65	-11,11	-45,48	-18,65	-3,17	6,72
A66	-13,29	-43,91	-23,58	-3,66	5,72
A67	-11,75	-45,23	-20,21	-3,36	6,64
A68	-11,90	-45,61	-17,62	-2,73	4,19
A69	-11,77	-45,60	-18,59	-3,07	6,01
A70	-11,05	-45,20	-17,73	-3,15	7,44
A71	-13,45	-44,57	-24,31	-3,49	3,58
A72	-11,01	-44,52	-18,03	-3,05	6,41
A73	-13,00	-44,81	-22,31	-3,44	5,19
A74	-11,91	-45,36	-23,92	-3,89	7,21
A75	-10,99	-45,53	-17,55	-3,05	6,86
A76	-12,40	-44,95	-20,03	-3,02	4,10
A77	-12,15	-45,01	-21,71	-3,31	4,79
A78	-11,98	-44,88	-20,42	-3,23	5,45
A79	-12,42	-44,85	-18,08	-2,40	1,12
A80	-7,88	-35,45	-21,87	-3,45	5,76
A81	-12,19	-45,49	-18,79	-2,87	4,15
A82	-11,72	-44,50	-20,69	-3,20	4,93
A83	-8,57	-35,39	-25,11	-3,52	3,02

Tabela A2 – Composição hidroquímica das amostras de águas subterrâneas e superficiais (mEq. L⁻¹). GW = águas subterrâneas; SW = águas superficiais.

	CE	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻
GW, todas as amostras (n = 32)												
Média	147,2	7,43	0,64	0,14	0,61	0,04	1,31	0,06	0,06	0,070	0,003	0,008
Desvio padrão	99,5	0,52	0,69	0,12	0,73	0,03	0,92	0,08	0,08	0,067	0,004	0,008
GW, estação seca (n = 16)												
Média	147,9	7,59	0,63	0,10	0,78	0,05	1,33	0,05	0,07	0,096	0,004	0,011
Desvio padrão	107,4	0,58	0,70	0,06	0,95	0,04	1,01	0,07	0,10	0,088	0,004	0,008
GW, estação úmida (n = 61)												
Média	146,6	7,26	0,66	0,17	0,44	0,03	1,29	0,07	0,06	0,044	0,002	0,006
Desvio padrão	94,4	0,40	0,71	0,16	0,36	0,02	0,85	0,08	0,05	0,006	0,004	0,007
SW, todas as amostras (n = 81)												
Média	65,7	7,14	0,50	0,11	0,08	0,03	0,61	0,02	0,02	0,056	0,001	0,005
Desvio padrão	78,7	0,61	0,73	0,12	0,06	0,02	0,76	0,02	0,02	0,054	0,001	0,005
SW, estação seca (n = 43)												
Média	81,3	7,49	0,64	0,11	0,09	0,03	0,77	0,02	0,02	0,075	0,000	0,006
Desvio padrão	90,1	0,40	0,79	0,12	0,05	0,01	0,87	0,02	0,01	0,068	0,000	0,006
SW, estação úmida (n = 38)												
Média	48,4	6,73	0,34	0,11	0,06	0,04	0,42	0,03	0,02	0,034	0,001	0,003
Desvio padrão	60,5	0,55	0,62	0,12	0,05	0,02	0,57	0,01	0,02	0,016	0,002	0,003