



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 560**

**HIDROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA  
(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) DOS SISTEMAS AQUÍFEROS BARREIRAS E  
PIRABAS NOS MUNICÍPIOS DE SÃO FRANCISCO DO PARÁ  
E IGARAPÉ AÇU, NORDESTE DO PARÁ**

**Dissertação apresentada por:**

**BEATRIZ PINHEIRO PANTOJA DE OLIVEIRA  
Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Galarza Toro (UFPA)**

---

**BELÉM  
2019**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD**  
**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**  
**Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

O48h Oliveira, Beatriz Pinheiro Pantoja de  
Hidroquímica e caracterização isotópica ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) dos sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas nos municípios de São Francisco do Pará e Igarapé-Açu, nordeste do Pará. / Beatriz Pinheiro Pantoja de Oliveira. — 2019.  
xix, 83 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marco Antonio Galarza Toro  
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Recursos Hídricos. 2. Hidrogeoquímica. 3. Geoquímica Isotópica. 4. Sistema Aquífero Barreiras. 5. Sistema Aquífero Pirabas. I. Título.

CDD 551.908115

---



**Universidade Federal do Pará**  
**Instituto de Geociências**  
**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

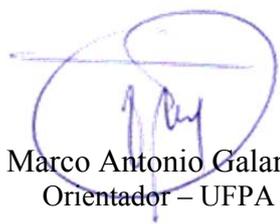
**HIDROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA  
(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) DOS SISTEMAS AQUÍFEROS BARREIRAS E  
PIRABAS NOS MUNICÍPIOS DE SÃO FRANCISCO DO PARÁ  
E IGARAPÉ AÇU, NORDESTE DO PARÁ**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR  
BEATRIZ PINHEIRO PANTOJA DE OLIVEIRA**

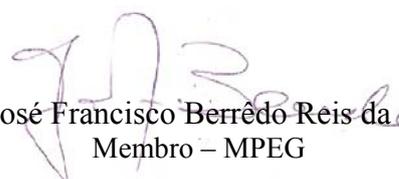
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de  
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, linha de pesquisa GEOCRONOLOGIA E  
GEOLOGIA ISOTÓPICA**

**Data de Aprovação: 16 / 08 / 2019**

**Banca Examinadora:**

  
Prof. Marco Antonio Galarza Toro  
Orientador – UFPA

  
Prof. Candido Augusto Veloso Moura  
Membro – UFPA

  
Dr. José Francisco Berrêdo Reis da Silva  
Membro – MPEG

Aos meus pais,  
Antonio Carlos e Joaquina Oliveira.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, Nossa Senhora, São Judas Tadeu, Santa Edwiges e Santa Terezinha pela intercessão e Graças alcançadas desde o início de tudo.

A minha família, por todo suporte que me deram em todos os momentos de minha vida, pelo apoio logístico e de materiais emprestados, pelo esforço em me ajudar em todas as horas.

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

Ao PPGG, UFPA, PROEX pelo apoio logístico e financeiro para as campanhas iniciais de reconhecimento da área.

Ao PPGCA, na pessoa da professora Aline Meiguins, pelo apoio durante as campanhas de campo, cedendo o equipamento de multiparâmetros de análise de água, além da visita ao campo, contribuindo com valiosos conselhos e discussões, para uma abordagem mais integrada nas geociências e, em especial, aos recursos hídricos.

Aos amigos que ajudaram nas etapas de campo, com muito companheirismo, amizade e bom humor: Jean Bizet, Larissa Silva, Rosanny Lima, Lino Machado, Antonio Neto, Rayleno Oliveira, Sabrina Silva, Rayara Silva, Marcelo Antonio, Isabele Barros, Jully Afonso, o meu muito obrigada!! Vocês me ajudaram muito a cumprir esta etapa.

Às meninas, amigas do laboratório, de pesquisa, de ensinamentos, me ajudando nas discussões: Adriana Bordalo, Elma Oliveira, Professora Andreia Cardoso, Bruna Nogueira, a minha gratidão por terem compartilhado o que de mais importante levamos da vida: o aprendizado. Sempre guardarei com muito carinho os gestos e palavras de vocês.

Ao orientador, professor Marco Antonio Galarza Toro pela oportunidade de me deixar trabalhar com recursos hídricos e pelo apoio para a realização deste trabalho.

Ao professor José Augusto Correa Martins, por todo suporte laboratorial e acadêmico na área de hidroquímica, o meu muito obrigada pelo apoio e confiança!

Ao estimado Francisco de Assis Matos de Abreu por ter inspirado este trabalho, pelo direcionamento que precisei para chegar onde estou. Obrigada pelo carinho e consideração de sempre!

À Eletronorte, na pessoa da Darilena Porfírio que analisou as amostras para cromatografia de íons, no Laboratório de Águas e Efluentes vinculado ao Processo ENFQ- Ensaio químicos de óleo isolante lubrificante e combustível do centro de tecnologia da Eletronorte Eletrobras.

Ao técnico Afonso Quaresma pela amizade, apoio e empenho que foram fundamentais durante o trabalho de campo, sempre contribuindo com comentários, sugestões, paciência, sempre acolhendo os meus pedidos e convidados de campo. Aos técnicos dos laboratórios Natalino Ferreira, Leila Hanna que se disponibilizaram a passar seus conhecimentos.

À prefeitura de São Francisco do Pará, na pessoa do senhor Elielson e do seu Raimundo, por toda atenção dispensada à procura de poços profundos na região, pelo apoio durante todas as campanhas logísticas, assim como, aos proprietários dos poços particulares que gentilmente cederam os dados e permitiram a coleta de dados e água para o presente trabalho.

Ao SAE, no município de Igarapé Açu, na pessoa da Carol e do Joanielson, que foram excepcionais colocando à disposição o banco de dados da Associação e ajudando também na localização dos poços no município

Aos órgãos que colaboraram com informações de dados geológicos e construtivos de poços, sendo o Serviço Geológico do Brasil – CPRM, a Fundação Nacional da Saúde - FUNASA, Secretaria de Meio Ambiente e Sustentabilidade - SEMAS pela cessão de dados de poços.

“Bendize, ó minha alma, ao Senhor,  
E todo o meu ser, Seu Santo Nome!  
Bendize ó minha alma ao Senhor,  
Não te esqueça de nenhum de seus favores!”  
Salmo 102

## RESUMO

A região norte do Brasil é privilegiada em recursos hídricos, tanto superficial quanto subterrâneo. Recentemente o aproveitamento de água subterrânea aumentou, já que pode ser captado no local de consumo. Na mesorregião nordeste do Pará, o volume de dados hidrogeológicos se concentra na região metropolitana da capital Belém, que conta com um sistema de abastecimento misto, ou seja, com captação de água superficial (Rio Guamá) e subterrânea. Entretanto, são nos demais municípios, tais como os estudados neste trabalho, que o sistema de abastecimento é integralmente feito por água subterrânea. Assim, faz-se muito necessário, todo e qualquer levantamento que contribua para o melhor conhecimento dos mananciais subterrâneos que servem o nordeste do Pará. Os principais aquíferos neste contexto são: o Sistema Pirabas – SP (carbonático), Sistema Barreiras – SB (siliciclástico). Estudos anteriores mostraram por meio da hidrogeoquímica e da geoquímica isotópica ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) a interação entre estes dois importantes reservatórios subterrâneos, e que estes podem ter uma conexão hidráulica através de falhas e fraturas, resultantes da neotectônica presente no NE do Pará. Dessa forma, neste trabalho estuda-se a água subterrânea nos municípios São Francisco do Pará e Igarapé Açu, no período de quinze meses, acompanhando a sazonalidade desta região, a fim de averiguar interações que os aquíferos possam apresentar, nos períodos de recarga. A partir de uma triagem do Sistema de Águas Subterrâneas (SIAGAS), e de campanhas logísticas, foram selecionados 9 poços, sendo 5 rasos (~ 30 a 60 m) e 4 profundos (~ 80 a 135 m). As campanhas se deram de outubro de 2017 até janeiro de 2019, sendo três coletas no período seco, e três no período chuvoso. Medidas físico-químicas foram tomadas em campo, tais como temperatura, pH, condutividade elétrica. As análises hidroquímicas foram feitas no Laboratório de Hidroquímica do Instituto de Geociências, sendo determinados a alcalinidade total pelo método titulométrico, a sílica e o ferro total pelo método espectrofotométrico; as análises cromatográficas foram feitas no Laboratório de Análises da Eletronorte, e as concentrações medidas por cromatografia dos íons:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ , F. As concentrações de  $\text{Sr}^{2+}$  foram obtidas no ICP-MS (*ICap-Q*) e a razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no MC-ICP-MS (*Neptune*) do laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará (Pará-Iso). Os resultados foram submetidos a tratamentos estatísticos para mostrar correlações e agrupamento de elementos. Os parâmetros físico-químicos dos sistemas aquíferos não mostraram variações significativas ao longo do ciclo hidrológico. A temperatura média variou de 27,6 a 27,4°C, a condutividade de 28 a 154  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , e o pH entre 4,0 – 5,5 (SB) e 6,0 – 7,2 (SP). As concentrações de  $\text{Fe}_{(t)}$  (mg/L) variaram de 0,0 a 2,2 (SB) e 0,0 a 3,3; a  $\text{SiO}_2$  (mg/L) 0,8 a 13,6 (SB) 5,4 a 21,0 (SP);  $\text{HCO}_3^{-}$  (mg/L) 0,0 a 9,0 (SB) e de 0,0 a 81,3 (SP). As

concentrações dos íons tiveram resultados (em mg/L) como  $\text{Na}^+$  1,78 a 22,15 (SB) e 2,34 a 7,29 (SP);  $\text{K}^+$  0,14 a 1,81 (SB) e 1,05 a 1,58 (SP);  $\text{Mg}^{+2}$  0,34 a 0,99 (SB) e 1,49 a 3,81 (SP);  $\text{Ca}^{+2}$  0,07 a 3,22 (SB) e 12,26 a 26,93 (SP);  $\text{Cl}^-$  3,18 a 37,24 (SB) e 3,71 a 16,88 (SP);  $\text{NO}_3^-$  0,10 a 10,33 (SB) e 0,00 e 1,20 (SP);  $\text{SO}_4^{2-}$  0,94 a 12,17 (SB) e 1,84 a 6,62 (SP);  $\text{F}^-$  0,00 a 0,02 (SB) e 0,05 a 0,11 (SP) e, o  $\text{Sr}^{2+}$  0,006 a 0,018 (SB) e 0,045 a 0,146 (SP). A partir do diagrama Piper, verificou-se que no aquífero Barreiras predomina a fácies Na-Cl e pH ácido, em média 4,7, com contribuição de água meteórica e/ou antropogênica, fator que aumenta a vulnerabilidade do aquífero; já a água do Aquífero Pirabas, predomina uma fácies Ca-Mg- $\text{HCO}_3$  e pH acima de 6,0 em média, sendo fortemente influenciada pela dissolução do carbonato, o aquífero tem regime confinado, fator que diminui a sua vulnerabilidade à contaminação. O diagrama Stiff indica que os substratos em interação com a água são de arenito, folhelho, calcário e dolomito. Os metais que podem apresentar caráter tóxico e cumulativo à saúde humana, não foram detectados em níveis significativos. A razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de cada amostra teve tendência linear ao longo do tempo, e as amostras individualmente apresentaram pouca variação nas suas razões isotópicas. De acordo com os valores de razão isotópica obtidos, são separados três aquíferos: o Pirabas Inferior que se mantém nos períodos seco e chuvoso entre 0,709138 e 0,709333, assim como o Pirabas Superior se manteve entre 0,710413 e 0,711013; já o Aquífero Barreiras demonstrou uma variação diferenciada no período chuvoso, evidenciando uma pequena interação com água da chuva, e os valores ficaram entre 0,710687 e 0,714903. O tratamento estatístico multivariado (PCA), juntamente com o diagrama  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $1/\text{Sr}$  mostraram que os Aquíferos se comportam de maneira independente. Em relação aos poços, apesar de terem sido preparados para evitar contaminação, a manutenção destes é de certa forma insatisfatória, de modo que em alguns pontos de coleta há indícios contaminação por ação antrópica. No nordeste do Estado do Pará, o contato superior da Formação Pirabas com a Formação Barreiras é bastante discutido, e varia ao longo da Plataforma Bragantina. Há trabalhos que descrevem como contato discordante, ou como uma interdigitação faciológica e ainda, os que defendem variações locais. Neste caso em estudo, a complexidade lenticular desses aquíferos, que se intercalam com camadas impermeáveis impedem a comunicação hidráulica, o que explica, a diversificação geoquímica da água, e o comportamento de aquífero do tipo confinado.

Palavras-Chave: Recursos Hídricos. Hidrogeoquímica. Geoquímica Isotópica. Sistema Aquífero Barreiras. Sistema Aquífero Pirabas.

## ABSTRACT

The northern region of Brazil is privileged in water resources, both superficial and underground. Recently the use of groundwater has increased, since it can be captured in the place of consumption. In the northeastern meso-region of Pará, the volume of hydrogeological data is concentrated in the metropolitan region of the capital Belém, which has a mixed supply system, that is, with surface water (Guamá River) and groundwater. However, in the other municipalities, such as those in this study, that the water supply system is made entirely by groundwater. Thus, it is very necessary, any and all surveys that contribute for a better knowledge of the underground resources which serves the northeastern state of Pará. The main aquifers in this context are: the Pirabas System - SP (carbonate host rock), Barreiras System - SB (siliciclastic host rock). Previous studies have shown, through hydrogeochemistry and isotope geochemistry ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), the interaction between these two important underground reservoirs, and they showed a hydraulic connection through faults and fractures, resulting from the neotectonic present in NE of Pará. Thus, in this work, groundwater is studied in the municipalities of São Francisco do Pará and Igarapé Açu, in the period of fifteen months, following the seasonality of this region, in order to investigate interactions that the aquifers may present during recharge periods. From a screening of the Groundwater System (SIAGAS) and logistic campaigns, 9 wells were selected, being 5 shallow (~ 30 to 60 m) and 4 deep (~ 80 to 135 m). The campaigns took place from October 2017 until January 2019, three collections in the dry period and three in the rainy season. Physical-chemical measurements were taken in the field, such as temperature, pH, electrical conductivity. The hydrochemical analyzes were performed in the Laboratory of Hydrochemistry of the Institute of Geosciences, being determined the total alkalinity by the titration method, the silica and the total iron by the spectrophotometric method; the chromatographic analyzes were performed at the Eletronorte Analytical Laboratory, and the concentrations measured by chromatography of the ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{F}^{-}$ . The concentration of  $\text{Sr}^{2+}$  was obtained in the ICP-MS (*ICap-Q*) and the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio in the ICP-MS (*Neptune*) of the Geochronology Laboratory of the Federal University of Pará (Pará-Iso). The results were submitted to statistical treatments to show correlations and grouping of elements. The physical-chemical parameters of the aquifer systems did not show significant variations during the hydrological cycle. The mean temperature varied from 27.6 to 27.4°C, the conductivity from 28 to 154  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , and the pH from 4.0-5.5 (SB) and 6.0-7.2 (SP). The concentrations of Fe (t) (mg / L) ranged from 0.0 to 2.2 (SB) and 0.0 to 3.3;  $\text{SiO}_2$  (mg / L) 0.8 to 13.6 (SB) 5.4 to 21.0 (SP);  $\text{HCO}_3^{-}$  (mg / L) 0.0 to 9.0 (SB) and from 0.0 to 81.3 (SP). The concentrations of ions had results (in mg / L) as  $\text{Na}^{+}$

1.78 at 22.15 (SB) and 2.34 at 7.29 (SP);  $K^+$  0.14 to 1.81 (SB) and 1.05 to 1.58 (SP);  $Mg^{+2}$  20.34 to 0.99 (SB) and 1.49 to 3.81 (SP);  $Ca^{+2}$  0.07 to 3.22 (SB) and 12.26 to 26.93 (SP);  $Cl^-$  3.18 to 37.24 (SB) and 3.71 to 16.88 (SP);  $NO_3^-$  0.10 to 10.33 (SB) and 0.00 and 1.20 (SP);  $SO_4^{2-}$  0.94 to 12.17 (SB) and 1.84 to 6.62 (SP);  $F^-$  0.00 to 0.02 (SB) and 0.05 to 0.11 (SP) and,  $Sr^{2+}$  0.006 to 0.018 (SB) and 0.045 to 0.146 (SP). From the Piper diagram, it was verified that in the Barreiras aquifer predominates the Na-Cl facies and acid pH, on average 4.7, with contribution of meteoric and / or anthropogenic water, a factor that increases the vulnerability of the aquifer; and the water of the Pirabas aquifer, predominates Ca-Mg- $HCO_3$  facies and pH above 6.0 on average, being strongly influenced by the dissolution of the carbonate, the aquifer has a confined regime, a factor that reduces its vulnerability to contamination. The Stiff diagram indicates that substrates in interaction with water are sandstone, shale, limestone and dolomite. Metals that may be toxic and cumulative to human health were not detected at significant levels. The  $^{87}Sr/^{86}Sr$  isotopic ratio of each sample had a linear trend over time, and the individual samples showed little variation in their isotopic ratios. According to the obtained isotopic ratio values, three aquifers are separated: the Lower Pirabas which remains in the dry and rainy periods between 0.709138 and 0.709333, as well as the Upper Pirabas remained between 0.710413 and 0.711013; the Barreiras Aquifer demonstrated a differentiated variation in the rainy season, evidencing a small interaction with rainwater, and values were between 0.710687 and 0.714903. The multivariate statistical treatment (PCA), along with the  $^{87}Sr/^{86}Sr$  vs.  $1/Sr$  have shown that the Aquifers behave independently. Regarding the wells, although they have been prepared to avoid contamination, the maintenance of these wells is somewhat unsatisfactory, so that at some collection points there are indications contamination by anthropic action. In the northeast of the State of Pará, the upper contact of the Pirabas Formation with the Barreiras Formation is quite discussed, and varies along the Bragantina Platform. There are works that describe as discordant contact, or as a faciological interdigitation and still, those that defend local variations. In this case study, the lenticular complexity of these aquifers, which are interspersed with impermeable layers, impede hydraulic communication, which explains the geochemical diversification of the water and the confined type aquifer behavior.

**Key words:** Water Resources. Hydrogeochemistry. Isotope Geochemistry. Barreiras Aquifer System. Pirabas Aquifer System.

## LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1- Mapa de localização da área de estudo. BSF (Aquífero Barreiras – Poços São Francisco do Pará); BIA (Aquífero Barreiras – Poço Igarapé Açu); PsSF (Aquífero Pirabas Superior – São Francisco do Pará); PsIa (Aquífero Pirabas Superior – Igarapé Açu); PiIa (Aquífero Pirabas Inferior – Igarapé Açu). Fonte: Da autora. ...3	3
Figura 2- Precipitação de chuva em mm, no período de outubro/2017 a fevereiro/2019. Fonte: (INMET, 2015). ....5	5
Figura 3- Poços de estudo. (A) PIA-02. (B) BIA-03. (C) PIA-05 (D) BSF-03. Fonte: Da autora. ....7	7
Figura 4- Procedimentos de amostragem. (A), (B) e (D) corresponde ao ponto PSF-01, com amostragem feita diretamente do poço. (C) medição dos parâmetros físico-químicos com a sonda multiparâmetros HANNA 9829. Fonte: Da autora. ....8	8
Figura 5- Espectrofotometria. (A) Espectrofotômetro do Laboratório de Análises Químicas do IG. (B) conjunto de soluções analisadas, entre soluções padrão e as amostras para determinação de concentração de Ferro total. Fonte: Da autora. ....10	10
Figura 6- Correlação entre o somatório de cátions e ânions em meq/L das águas subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas dos nove poços de amostragem, nos municípios de São Francisco do Pará e Igarapé Açu. Fonte: Da autora. ....12	12
Figura 7- Mapa Geológico do Estado do Pará. Fonte: (Modificado de Vasquez <i>et al.</i> 2008). 15	15
Figura 8- Seqüências estratigráficas do Cenozóico (Paleogeno Superior – Neogeno) das plataformas Bragantina e Pará. A - Formação Pirabas e a parte inferior da Formação Barreiras; B - parte intermediária e superior da Formação Barreiras; C - Sedimentos Pós-Barreiras Fonte: (Modificado de Rossetti <i>et al.</i> 2001). ....16	16
Figura 9- Estruturas paleógenas-miocênicas: falhas mestras normais na direção NW-SE, inclinadas para NE, controlaram a deposição da Seqüência Pirabas-Barreiras. Falhas transcorrentes dextrais NE-SW seccionam as falhas normais. Fonte: (Costa <i>et al.</i> 1996, Palheta 2008). ....19	19
Figura 10- Surgimento de estruturas romboédricas transtensivas controladas por falhas transcorrentes dextrais E-W, normais NW-SE reativadas, transcorrentes dextrais NE-SW. Fonte: (Costa <i>et al.</i> 1996, Palheta, 2008). ....20	20
Figura 11- Mapa Hidrogeológico do Brasil, com ênfase para a área de estudo. Fonte: (Modificado de Diniz <i>et al.</i> 2014a). ....21	21
Figura 12- Diagrama de Piper período Chuvoso. ....27	27
Figura 13- Diagrama de Piper período Seco. ....27	27

Figura 14- Diagrama Stiff para as respectivas amostras em estudo. (A) Padrão geométrico por litologia segundo Feitosa <i>et al.</i> (2008). (B) Geometria resultante dos valores encontrados para as respectivas amostras do Sistema Aquífero Barreiras e Sistema Aquífero Pirabas. ....	28
Figura 15- Variação da temperatura durante o ciclo hidrológico completo. ....	29
Figura 16- Gráfico mostrando a variação de pH de acordo com a sazonalidade nas amostras de água dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas (Superior e Inferior) na região em estudo. ....	30
Figura 17- Valores de Ferro total em mg/L nos Aquíferos Barreiras e Pirabas Superior .....	31
Figura 18- Valores de Sílica em mg/L, para as amostras de água subterrânea de SB e SP. ....	32
Figura 19- Alcalinidade das amostras dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas. ....	33
Figura 20- Valores de condutividade elétrica das águas subterrâneas do SB e SP. ....	34
Figura 21- Valores de sólidos totais dissolvidos das águas subterrâneas do SB e SP.....	35
Figura 22- Valores de sódio das águas subterrâneas do SB e SP. ....	36
Figura 23- Valores de cálcio para as amostras de água subterrânea do SB e SP. ....	37
Figura 24- Valores de potássio das águas subterrâneas do SB e SP. ....	38
Figura 25- Valores de magnésio das águas subterrâneas do SB e SP. ....	39
Figura 26- Valores de $Sr^{+2}$ para os Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas, em ppb, determinados no ICP-MS <i>Icap-Q</i> . ....	40
Figura 27- Valores de cloreto das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Barreiras e Pirabas (Superior e Inferior). ....	41
Figura 28- Valores de nitrato das águas subterrâneas do SB e SP. ....	42
Figura 29- Valores de sulfato das águas subterrâneas do SB e SP.....	43
Figura 30- Valores de fluoreto das águas subterrâneas do SB e SP. ....	44
Figura 31- Diagrama de Schoeller mostrando as duas principais fácies hidroquímicas da área de estudo. Em vermelho apresenta-se a água do Sistema Aquífero Pirabas e, em preto, a água do Sistema Aquífero Barreiras. (A) Período Chuvoso (B) Período Seco.....	45
Figura 32- Modelamento hidrogeoquímico em que 10% do Sistema Aquífero Pirabas Superior se mistura com 90% do Sistema Barreiras. ....	46
Figura 33- Ciclo Hidrológico. Fonte: (Modificado de Fitts 2002). ....	51
Figura 34- Razão Isotópica de Estrôncio x tempo.....	55

Figura 35- Diagramas de composição química dos principais cátions e ânions vs. o íon Cloreto nas amostras de águas dos Sistemas Aquíferos Barreiras, Pirabas Superior, Pirabas Inferior nos períodos seco e chuvoso.....	57
Figura 36- Diagramas PCA para os períodos chuvoso e seco.....	58
Figura 37- Diagramas de Mistura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}$ das amostras dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas, no período chuvoso, em comparação com alguns trabalhos anteriores.....	59
Figura 38- Diagramas de Mistura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}$ das amostras dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas, no período seco, em comparação com alguns trabalhos anteriores.....	59

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1- localização dos poços de estudo. ....	4
Tabela 2- Valores de conversão dos elementos químicos de mg/L para meq/L. Fonte: Feitosa <i>et al.</i> (2008). ....	11
Tabela 3- relação entre condutividade elétrica e erro admissível. Fonte: Custódio & Llamas (2001). ....	12
Tabela 4- Dados hidroquímicos das amostras de água subterrânea, dos nove poços em estudo, representativos dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas. ....	25
Tabela 5- Dados hidroquímicos das amostras de água subterrânea utilizadas na modelagem dos valores obtidos para a mistura, em mg/L. ....	46
Tabela 6- Matriz de correlação dos principais parâmetros hidroquímicos do Sistema Aquífero Barreiras. ....	47
Tabela 7- Matriz de correlação dos principais parâmetros hidroquímicos do Sistema Aquífero Pirabas. ....	48
Tabela 8- Tabela com os dados de concentração (em ppb) dos constituintes menores, dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas. As leituras foram feitas no ICP-MS <i>Icap-Q</i> . ....	50
Tabela 9- Assinatura Isotópica de diversos materiais e ambientes geológicos, segundo diversos autores. ....	53
Tabela 10- Dados isotópicos por sazonalidade dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas, nos municípios de São Francisco do Pará e Igarapé Açu. ....	54

## LISTA DE ABREVIACÕES

ANA - Agência Nacional das Águas

COSANPA - Companhia de Saneamento do Pará

CPRM - Companhia de Pesquisas em Recursos Minerais

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INPE- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

SUDAM - Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia

UFPA - Universidade Federal do Pará

SB – Sistema Aquífero Barreiras

SP – Sistema Aquífero Pirabas

CE – Condutividade Elétrica

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iv
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
<b>EPÍGRAFE</b> .....	vii
<b>RESUMO</b> .....	viii
<b>ABSTRACT</b> .....	x
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	xii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xv
<b>LISTA DE ABREVIACÕES</b> .....	xvi
<b>1 INTRODUÇÃO:</b> .....	1
1.1 JUSTIFICATIVA.....	1
1.2 LOCALIZAÇÃO .....	2
1.3 CARACTERÍSTICAS FISIOGRÁFICAS: .....	4
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	6
2.1 GERAL .....	6
2.2 ESPECÍFICOS .....	6
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	7
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
3.2 AMOSTRAGEM .....	7
3.3 ANÁLISES HIDROQUÍMICAS E CROMATOGRÁFICAS.....	8
3.4 BALANÇO IÔNICO .....	11
3.5 ANÁLISE ISOTÓPICA.....	12
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	14
<b>4 GEOLOGIA</b> .....	15
4.1 UNIDADES LITOESTRATIGRÁFICAS .....	15
4.1.1 Formação Pirabas .....	16
4.1.2 Formação Barreiras.....	17
4.1.3 Unidade Pós-Barreiras .....	18
4.2 NEOTECTÔNICA DO NORDESTE PARAENSE .....	18

4.3	HIDROGEOLOGIA .....	20
4.3.1	<b>Sistema Pós-Barreiras</b> .....	21
4.3.2	<b>Sistema Barreiras</b> .....	21
4.3.3	<b>Sistema Pirabas</b> .....	21
4.4	ESTUDOS HIDROGEOLÓGICOS NA REGIÃO .....	22
5	<b>RESULTADOS</b> .....	24
5.1	HIDROQUÍMICA .....	24
5.1.1	<b>Classificação Química Das Águas</b> .....	26
5.2	COMPORTAMENTO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E DOS ÍONS MAIORES .....	28
5.2.1	<b>Temperatura</b> .....	28
5.2.2	<b>Potencial hidrogeniônico-pH</b> .....	29
5.2.3	<b>Ferro total</b> .....	30
5.2.4	<b>Sílica</b> .....	31
5.2.5	<b>Alcalinidade</b> .....	32
5.2.6	<b>Condutividade Elétrica e Sólidos Totais Dissolvidos</b> .....	33
5.2.7	<b>Sódio</b> .....	35
5.2.8	<b>Cálcio</b> .....	36
5.2.9	<b>Potássio</b> .....	37
5.2.10	<b>Magnésio</b> .....	38
5.2.11	<b>Estrôncio</b> .....	39
5.2.12	<b>Cloreto</b> .....	40
5.2.13	<b>Nitrato</b> .....	41
5.2.14	<b>Sulfato</b> .....	42
5.2.15	<b>Fluoreto</b> .....	43
5.3	MODELAMENTO GEOQUÍMICO .....	44
5.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	47

5.5	ELEMENTOS ANALISADOS NO <i>Icap-Q</i> .....	48
5.6	GEOQUÍMICA ISOTÓPICA .....	51
5.7	MISTURA DE ÁGUAS.....	56
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO DOS DADOS</b> .....	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>73</b>
	<b>ANEXO A</b> .....	<b>74</b>
	<b>ANEXO B</b> .....	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO:

A água é o único líquido inorgânico encontrado na natureza, sendo também o único composto químico que ocorre no meio ambiente nos três estados físicos, sólido, líquido e gasoso. A água pura é incolor, inodora, insípida e transparente, entretanto, como é um ótimo solvente e quimicamente muito ativa, é capaz de incorporar grandes quantidades de substâncias ao entrar em contato com os minerais constituintes de solos e de rocha pelos quais circula (Feitosa *et al.* 2008).

Conhecer a dinâmica das águas subterrâneas e principalmente sua relação com as águas superficiais representa um tema de grande interesse sócio-econômico, na medida em que são as águas subterrâneas, no contexto de funcionamento do ciclo hidrológico, responsáveis em grande parte, pela sustentação da perenidade dos cursos d'água, rios e igarapés, principalmente durante as estações de pouca precipitação de chuvas.

Estudos de geoquímica isotópica na região norte são relativamente recentes, e estudos com essa ferramenta junto à hidrogeoquímica são bastante escassos, destacando-se Allégre *et al.* (1996), Bordalo *et al.* (2007), Queiroz *et al.* (2009), Oliveira Filho & Galarza (2013) e Silva & Galarza (2017).

Dessa forma, apresenta-se os estudos realizados de composição isotópica de Estrôncio, bem como análises hidrogeoquímicas das águas dos Sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas, nas subáreas dos municípios de São Francisco do Pará e Igarapé Açu, visando a caracterização dessas águas e eventuais misturas que nelas ocorram.

### 1.1 JUSTIFICATIVA

A ocupação do nordeste do Pará não se deu de maneira planejada, isto é, preservando as características naturais dessa região, tais como da água e do solo. O que ocorre é um crescimento da perfuração de poços, principalmente em áreas com elevadas concentrações populacionais, nas quais infraestrutura sanitária básica ainda é bastante carente.

A mudança do meio físico associada ao desmatamento pode induzir indiretamente mudanças na composição das águas. No que se refere às águas subterrâneas, as que primeiro refletem os efeitos dos desmatamentos são as dos aquíferos mais rasos e os aqueles livres. Problemas típicos de áreas já urbanizadas ou em processo de urbanização desencadeia a remoção da cobertura vegetal, expondo o solo à ação direta da chuva, favorecendo o escoamento superficial, cujo efeito aumenta a erosão física, a compactação, e reduz as taxas de infiltração das águas pluviais. Assim sendo, a recarga dos aquíferos freáticos pode ser comprometida.

Dentre as características geológicas peculiares, Costa (2004) e Palheta (2008) enfatizaram a influência da neotectônica sobre os arranjos geométricos dos aquíferos dos dois principais sistemas de águas subterrâneas na RMB (Sistema Barreiras e Pirabas). Sendo as falhas normais, as superfícies potenciais de menor pressão, constituíram-se num dos locais de maior potencial para a recarga dos aquíferos por elas interceptados, deseja-se também estudar a geometria dos Sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas, visto que a compartimentação tectônica influencia diretamente na dinâmica do fluxo da água no aquífero, identificando regiões em que o uso da terra possa contaminar a água subterrânea, a partir dessas áreas de recarga, haja vista muitas delas são completamente oneradas pela ocupação humana seja pela urbanização ou pela atividade agrícola.

## 1.2 LOCALIZAÇÃO

A área de estudo está localizada na região norte do Brasil, no Estado do Pará. Os municípios envolvidos nesta pesquisa são: São Francisco do Pará e Igarapé Açu. O acesso se dá pela rodovia federal BR-316, sentido leste, a 92 km e 128 km da capital Belém, respectivamente (Figura 1).

Do ponto de vista geológico, esses municípios ocupam uma área formada por rochas sedimentares, localizadas entre o limite leste da Fossa do Marajó no Pará e as exposições de rochas ígneas e metamórficas do Cratón São Luis, sendo denominadas Formações Pirabas e Barreiras. Além do interesse acadêmico científico, essas rochas despertam a atenção por serem importantes mananciais de águas subterrâneas.

O município de São Francisco do Pará (SF) está dentro da Microrregião Bragantina, ocupa uma área de 476,5 km<sup>2</sup>. É limitado a oeste pelo município de Castanhal (a maior cidade nos arredores), a leste Igarapé-Açu, ao sul por Santa Maria do Pará, e ao norte pelos municípios de Marapanim e Terra Alta. Sua população estimada em 2018 é de 15.883 pessoas, com densidade demográfica 31,40 hab/km<sup>2</sup>. Segundo o censo de 2010 o município tem 38,6% de esgotamento sanitário adequado, ficando em 12º no estado do Pará (IBGE 2010).

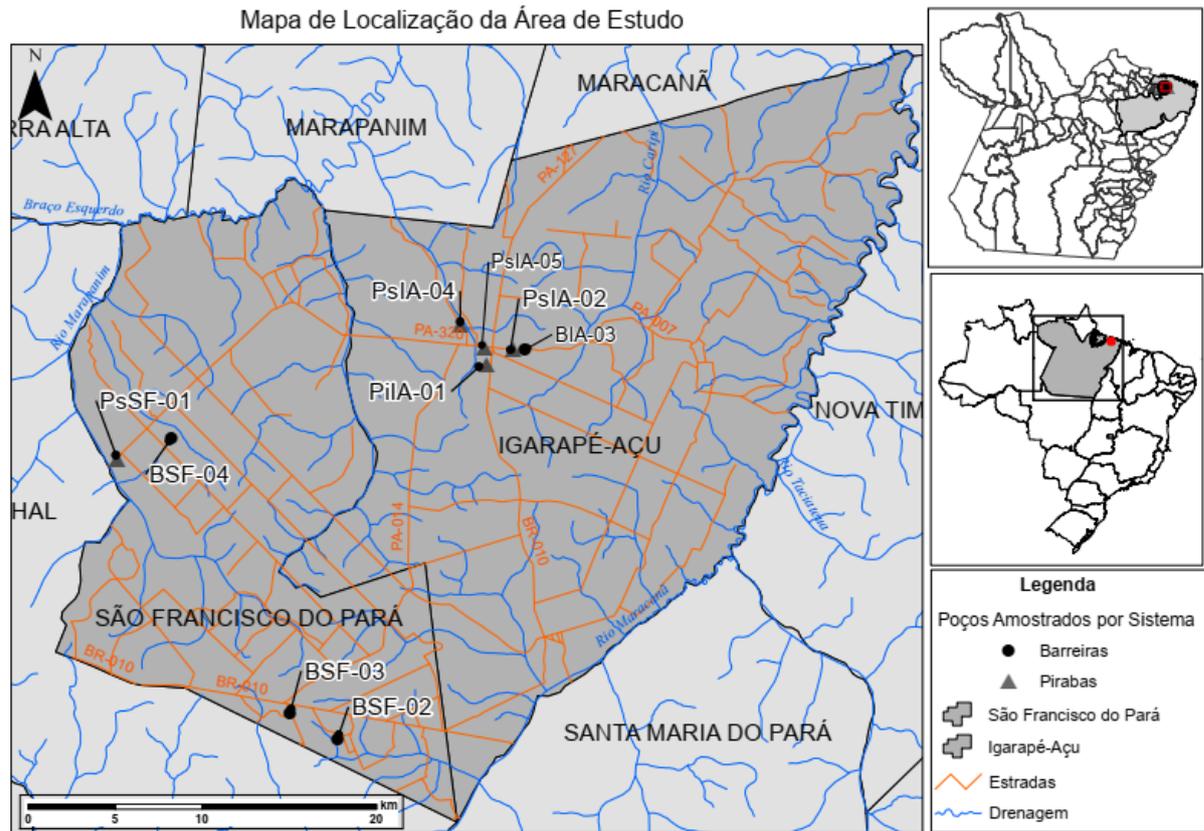


Figura 1- Mapa de localização da área de estudo. BSF (Aquífero Barreiras – Poços São Francisco do Pará); BIA (Aquífero Barreiras – Poço Igarapé Açu); PsSF (Aquífero Pirabas Superior – São Francisco do Pará); PsIa (Aquífero Pirabas Superior – Igarapé Açu); PiIa (Aquífero Pirabas Inferior – Igarapé Açu). Fonte: Da autora.

O município de Igarapé-Açu (IA) pertence também à Microrregião Bragantina, delimitado ao norte pelos municípios de Maracanã e Marapanim; ao sul pelo município de Santa Maria do Pará; a leste pelo município de Nova Timboteua e a oeste pelos municípios de Castanhal e São Francisco do Pará. De acordo com o IBGE, o município de Igarapé-Açu tem a população estimada em 38.588 habitantes. Detentor de uma área de 786 km<sup>2</sup> é o 47º município do estado do Pará em extensão territorial e apresenta uma densidade demográfica de 45,66 hab./km<sup>2</sup>. O município apresenta 1,8% de esgotamento sanitário o colocando em uma posição 125º dessa categoria no Estado do Pará (IBGE 2010).

Na Tabela 1 são apresentadas as respectivas coordenadas dos poços em estudo, com os nomes das amostras referentes aos pontos de coleta. A nomenclatura das siglas, considerando a Figura 1 são as seguintes: BSF (Aquífero Barreiras – Poços São Francisco do Pará); BIA (Aquífero Barreiras – Poço Igarapé Açu); PsSF (Aquífero Pirabas Superior – São Francisco do Pará); PsIa (Aquífero Pirabas Superior – Igarapé Açu); PiIa (Aquífero Pirabas Inferior – Igarapé Açu). Adotou-se como período seco os meses de Out-Nov/2017, Jul-Ago/2018 e Out-Nov/2018, já o chuvoso adotou-se o período Jan-Fev/2018, Abr-Mai/2018 e Jan-Fev/2019.

Tabela 1- localização dos poços de estudo.

Município	Amostra	Latitude (UTM)	Longitude (UTM)	Elevação (m)	Profundidade (m)	Uso da água
São Francisco do Pará	BSF-02	9852673,6	199541,8	22	30	Público-Doméstico
São Francisco do Pará	BSF-03	9854130,6	196777,6	59	60	Público-Doméstico
São Francisco do Pará	BSF-04	9869910,9	189979,2	47	82	Privado-Irrigação
Igarapé Açu	BIA-03	9875004,8	210263,6	62	60	Público-Doméstico
São Francisco do Pará	PsSF-01	9868724.2	186818.4	35	100	Privado-Irrigação
Igarapé Açu	PiIA-01	9874172.9	208058.6	44	135	Público-Doméstico
Igarapé Açu	PsIA-02	9874994.9	209573.7	65	90	Público-Doméstico
Igarapé Açu	PsIA-04	9876387.6	206550.0	28	60	Público-Doméstico
Igarapé Açu	PsIA-05	9875117.0	207943.9	52	90	Público-Doméstico

### 1.3 CARACTERÍSTICAS FISIOMORFOLÓGICAS:

Historicamente, a mesorregião Nordeste Paraense vem sofrendo um processo de descaracterização, e a principal causa é o desmatamento, decorrente do modo de ocupação e de uso da terra. Assim, parte das fisionomias vegetais originais foi alterada, com aproximadamente 25% de área desflorestada. O uso e a ocupação da terra são diversos, com a presença, mesmo que em fragmentos, de ecossistemas naturais de florestas, além de áreas ocupadas por diferentes sistemas produtivos (INPE 2014 *apud* Cordeiro *et al.* 2017).

O solo predominante é do tipo Latossolo Amarelo de textura média, ácido e, em geral, com baixa fertilidade natural. Além deste, há o Latossolo Amarelo Cascalhento com textura média; o Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico; os solos concrecionários lateríticos; areias quartzosas; Podzólico Vermelho-Amarelo, vermelho com textura argilosa e hidromórfico. Nas áreas de várzea encontram-se os solos aluviais e solos hidromórficos indiscriminados. Dessa forma, pela diversidade de solo, a região tem inúmeras possibilidades de exploração extrativista de materiais como areia, seixo, pedra, brita, piçarra e argila (EMBRAPA 2006, Silva 2006 *apud* Cordeiro *et al.* 2017).

A geomorfologia expressa-se em tabuleiros, terraços, formas colinosas dissecadas, várzeas e colinas baixas do Cristalino, formando o relevo do Nordeste Paraense. Além do Planalto Rebaixado da Zona Bragantina, o Planalto Setentrional Pará-Maranhão e o Planalto Sul do Pará-Maranhão, com exceção da zona Itabocal na comunidade do Taperuçu em São Domingos do Capim, apresentam altitudes de 80 m (Brasil, 1974 *apud* Cordeiro *et al.* 2017).

Nessa mesorregião o tipo climático é bem peculiar para uma região amazônica, varia de Mesotérmico a Megatérmico úmido. Tem a ocorrência de temperaturas elevadas, associadas a bastante umidade. A temperatura mínima oscila entre 22°C e 23°C e a máxima entre 30°C e 34°C. A umidade relativa do ar está entre 85% a 91% com chuvas abundantes e pluviosidade

de 2.250 a 2.500 mm anuais. As chuvas não se distribuem igualmente durante o ano, sendo a maior concentração no período de janeiro a junho (80%) (Martorano *et al.* 1993 *apud* Cordeiro *et al.* 2017). Na Figura 2, apresenta-se a precipitação de chuva em mm, durante o período de amostragem aos municípios de em estudo.

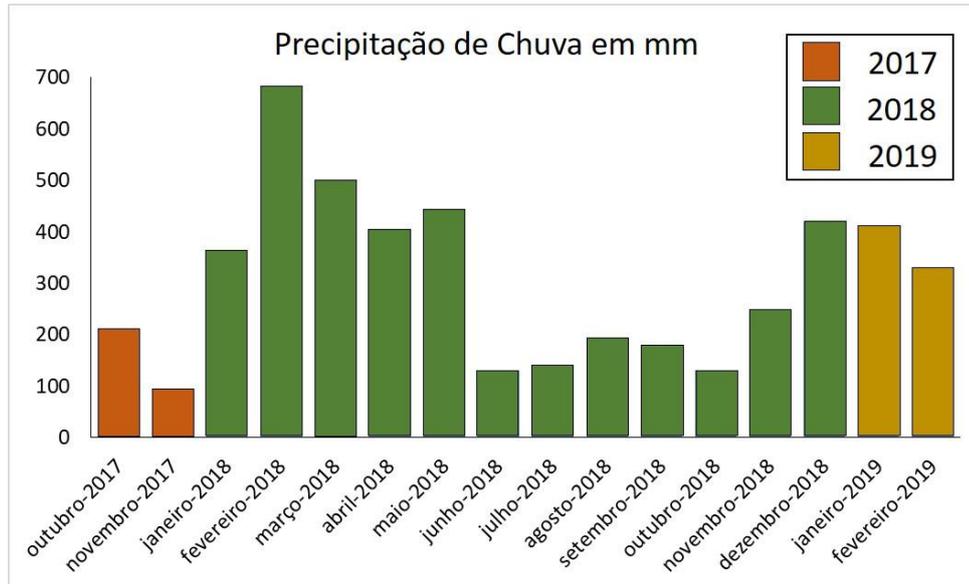


Figura 2- Precipitação de chuva em mm, no período de outubro/2017 a fevereiro/2019. Fonte: INMET (2015).

Apresenta abundância de recursos hídricos, com inúmeros rios e igarapés. As Bacias hidrográficas da mesorregião são: Bacia Atlântico-trecho Norte/Nordeste, Bacia Tocantins e Bacia Amazonas, porém há predomínio da Bacia do Atlântico. A rede hidrográfica é formada pelos rios Capim, Guamá, Bujaru, Mãe do Rio, Irituia e seus afluentes e subafluentes. As matas ciliares e as nascentes desses rios foram retiradas e hoje, muitos deles, estão assoreados, sendo que no período de estiagem os níveis de água diminuem.

O ecossistema florestal do Nordeste Paraense é formado por Floresta Equatorial Latifoliada, representada pelos subtipos Floresta Densa (altos e baixos platôs), Densa dos terraços e Floresta densa de planície aluvial (várzea), vegetação secundária e pastagem, formando o ecossistema terrestre que apresenta características específicas de acordo com a distância dos rios (Brasil, 1974 *apud* Cordeiro *et al.* 2017).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Conhecer a interação entre os Sistemas Aquífero Barreiras e Pirabas, nos municípios de São Francisco do Pará e Igarapé Açu, aplicando técnicas de análise hidroquímica e isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar hidroquimicamente as amostras coletadas em campanhas de campo durante o ciclo hidrológico completo (15 meses);
- Averiguar o regime de misturas entre os aquíferos na região estudada;
- Determinar as assinaturas isotópicas de Sr e suas concentrações;
- Compreender o mecanismo de interação e o grau de vulnerabilidade dos sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Levantamento de dados de perfuração existentes, em diversas plataformas, tal como do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas – SIAGAS para os dados de poços, mapas geológicos encontrados em dissertações de mestrado, teses de doutorado e artigos tal que estes estejam relacionados à área e temática deste trabalho, com sua estratigrafia, hidroquímica, e geoquímica isotópica.

Os poços variam de propriedade pública e também privada, para fins de abastecimento doméstico ou de irrigação (Tabela 1, Figura 3). Na escolha dos poços Barreiras que estão próximo a lineamentos estruturais, foi dado preferência àqueles poços que apresentavam o perfil construtivo, para a certificação do aquífero do qual a água estava sendo explorada.



Figura 3- Poços de estudo. (A) PIA-02. (B) BIA-03. (C) PIA-05 (D) BSF-03. Fonte: Da autora.

#### 3.2 AMOSTRAGEM

Neste estudo, determinou-se a hidrogeoquímica e a razão isotópica de Sr em 54 amostras, de 9 poços, sendo 4 rasos e 5 profundos, proveniente de dois ambientes litológicos diferentes, cujos perfis construtivos e/ou litológicos estão no Anexo A. A amostragem se deu

de outubro de 2017 a janeiro de 2019, de três em três meses, seguindo os períodos de sazonalidade da região amazônica, com três campanhas no período seco e três no período chuvoso.

A coleta de amostras é feita com a utilização de garrafas de polietileno com tampa de enroscar, volume de 180 e 1000 ml. No instante da coleta em campo, são feitas as medidas de parâmetros físico-químicos tal como temperatura, condutividade elétrica, pH (Figura 4) usando a sonda multiparametros HANNA 9829, do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. As amostras foram coletadas diretamente dos poços, e somente em dois casos tiveram de ser coletadas em torneiras auxiliares, uma vez que os poços não estavam equipados com torneiras ou estavam sem nenhum acesso para a devida amostragem. Por fim, as amostras foram acondicionadas em baixa temperatura, para transporte até o laboratório de Hidroquímica do Instituto de Geociências da UFPA.



Figura 4- Procedimentos de amostragem. (A), (B) e (D) corresponde ao ponto PSF-01, com amostragem feita diretamente do poço. (C) medição dos parâmetros físico-químicos com a sonda multiparâmetros HANNA 9829. Fonte: Da autora.

O procedimento de lavagem das garrafas referentes à geoquímica isotópica foi:

- ✓ Lavagem três vezes com água Milli-Q
- ✓ Ácido Clorídrico 10% - 3 horas em chapa aquecedora a 50° C.

### 3.3 ANÁLISES HIDROQUÍMICAS E CROMATOGRÁFICAS

A coleta de informações para o estudo hidroquímico permite compreender a evolução da composição das águas subterrâneas ao longo do seu trajeto de percolação nas rochas,

relacionando a evolução às direções e sentidos de fluxo com o tempo de permanência das águas nos aquíferos.

- Alcalinidade

O parâmetro de alcalinidade de uma amostra de água pode ser definido como sua capacidade de reagir quantitativamente com um ácido forte, até um valor definido de pH. O bicarbonato é determinado a partir dos valores numéricos da alcalinidade total, expressa em mg/L de CaCO<sub>3</sub>, que é multiplicado por 1,22 (Custodio & Llamas, 1996). Caso a amostra tenha um pH > 4,4 esta ficará com uma coloração amarela, e quando o pH for < 4,4 ficará com uma coloração laranja. Neste último caso, não existe alcalinidade a metilorange. Feito o procedimento de adição de metilorange e fenoftaleína, obtendo uma coloração amarela, acerta-se o menisco da bureta, aferido a 0 ml. Por titulação, adiciona-se o ácido gota a gota agitando a amostra até o ponto de viragem (coloração laranja) e, por fim, anota-se o volume do agente titulante (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02N) gasto. O cálculo da concentração é feito segundo a equação 1.

$$\text{Alcalinidade (ppm CaCO}_3) = \frac{(\text{Ca} + \text{Cb}) \times f \times 1000}{V} \times 1,22 \quad (1)$$

Onde Ca é o volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto para titular, Cb é o volume gasto de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para titular o branco, f é o fator do ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02N, V volume da amostra.

- Espectrofotometria - Ferro Total

As aplicações dos métodos quantitativos de absorção ultravioleta/visível são utilizadas em diversas aplicações. Neste caso, é aplicado para determinação da concentração de Ferro total e de Sílica, cujo método é explicado no próximo tópico. Um espectrofotômetro é um aparelho que faz passar um feixe de luz monocromática através de uma solução, e mede a quantidade de luz que foi absorvida e a luz transmitida por essa solução, usando um prisma, o aparelho separa a luz em feixes com diferentes comprimentos de onda. O espectrofotômetro permite saber a quantidade de luz que é absorvida a cada comprimento de onda ( $\lambda_{\text{Fe}} = 510 \text{ nm}$ ), neste trabalho foi utilizado o espectrofotômetro da marca BECKMAN DU-6 (Figura 5.A) do Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Geociências da UFPA.

No método da orto-fenantrolina o ferro solúvel é reduzido a ferro ferroso com a hidroxilamina em meio ácido e, em seguida tratado com orto-fenantrolina; a coloração do complexo é vermelho-alaranjado (Figura 5.B) e independe do pH (CETESB, 1978). Assim, já que as substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite identificá-las com base no seu espectro, além de quantificá-las, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância. Em geral, é utilizada uma solução-padrão com diferentes concentrações de ferro (Figura 5.B), que tem sua absorbância determinada. Com

os valores de absorvância e de concentração conhecidos, pode-se traçar um gráfico cujo perfil é conhecido como “curva-padrão”. Nesse gráfico, a reta, indica a proporcionalidade entre o aumento da concentração e da absorvância.



Figura 5- Espectrofotometria. (A) Espectrofotômetro do Laboratório de Análises Químicas do IG. (B) conjunto de soluções analisadas, entre soluções padrão e as amostras para determinação de concentração de Ferro total. Fonte: Da autora.

- Espectrofotometria – Sílica

A concentração de sílica em água foi determinada por espectrofotometria ( $\lambda_{Si} = 810$  nm), descrita no item anterior, pelo método de Grasshoff (1964). As soluções foram preparadas em balões de plástico, para evitar a interferência de sílica em solução oriundas de balões convencionais de vidro.

- Cromatografia – Cátions e Ânions.

Nas águas subterrâneas, a grande maioria das substâncias dissolvidas encontra-se no estado iônico (cátions e ânions). Foram determinadas as concentrações de ânions  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  e dos cátions  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  em um cromatógrafo de íons (DUO ICS5000, DIONEX) de análise simultâneo para cátions e ânions, que contém: 01 auto-amostrador automático (AD-SV), um divisor de fluxo de amostras, duas bombas (uma gradiente e outra isocrática DP-5000), dois geradores de eluentes eletroquímicos (EGC1 - MSA e EGA2 - KOH), dois módulos de colunas cromatográficas analíticas e de guarda, um injetor automático, dois

detectores de condutividade (DC-5000), um detector de UV (deutério-tungstênio-VWD). As curvas analíticas, as equações de calibração e seus coeficientes de correlação, assim como os cromatogramas típicos dos padrões de cátions e ânions foram obtidos por diluição de soluções padrão comerciais (DIONEX six cation 046070 e DIONEX seven anion 057590 validos até maio/2019).

O procedimento de análise consiste em passar a amostra líquida (fase móvel) pela coluna que contém uma resina de troca iônica (fase estacionária). A separação dos íons se dá por troca iônica com grupos funcionais da resina. As concentrações iônicas são determinadas através da integração da área do pico no cromatograma produzido.

### 3.4 BALANÇO IÔNICO

A acurácia de muitas análises de água pode ser checada porque, a solução deve ser eletronicamente neutra. A soma dos cátions em meq/L deve ser igual à soma dos ânions em meq/L (Hounslow, 1995). A conversão dos valores em mg/L foi feita segundo o sugerido por Feitosa *et al.* (2008), segundo o fator detalhado na Tabela 2 para os íons correspondentes, cuja constantes são resultado da equação 2:

$$\frac{meq}{L} = \frac{\frac{mg}{L} * valência}{peso atômico} \quad (2)$$

Para o cálculo do balanço, expresso em porcentagem, utiliza-se a equação (3):

$$Balanço\ iônico = \frac{(\sum C - \sum A)}{(\sum C + \sum A)} * 100 \quad (3)$$

Onde  $\sum C$  é a somatória dos cátions e  $\sum A$  é a somatória dos ânions.

Tabela 2- Valores de conversão dos elementos químicos de mg/L para meq/L. Fonte: Feitosa *et al.* (2008).

Elemento	<i>k</i>	Elemento	<i>k</i>
Ca	0,0499	HCO <sub>3</sub>	0,01639
Mg	0,08224	SO <sub>4</sub>	0,02082
Na	0,0435	Cl	0,02821
K	0,02558	NO <sub>3</sub>	0,01613
Fe	0,05372	F	0,05264

Se o balanço calculado é menos que 5% a análise é boa. Se o balanço for exatamente 0% é como se o Na ou Na+K foram determinados por diferença, especialmente em análises mais antigas, antes dos anos 1960. Caso contrário, se o resultado do balanço iônico for acima de 5%, assume-se as seguintes possibilidades: a análise é de baixa acurancia; outros constituintes estão presentes que não foram utilizados no balanço; a água é muito ácida e os

íons  $H^+$  não foram incluídos no cálculo; ou, por fim, íons orgânicos estão presentes em uma quantidade significativa, o que pode ser sugerido pela cor da água (Hounslow, 1995).

No caso das amostras deste trabalho, as análises ficaram dentro do intervalo permitido de Balanço Iônico, considerando também a condutividade elétrica de cada amostra, tal como mostra a Tabela 3.

Tabela 3- relação entre condutividade elétrica e erro admissível. Fonte: Custódio & Llamas (2001).

CE ( $\mu S/cm$ )	Erro admissível
50	30
200	10
500	8
$\geq 2000$	4

As amostras que excederam o erro permitido, e que fogem da reta de correlação da Figura 6, são amostras que apresentam a influência de água meteórica ou antrópica, responsáveis por um aumento na concentração de cloreto e de nitrato, salientando a vulnerabilidade a que o aquífero é exposto. O valor de correlação entre a somatória dos cátions e dos ânions aponta um balanço iônico satisfatório com  $r^2 = 0,9645$ .

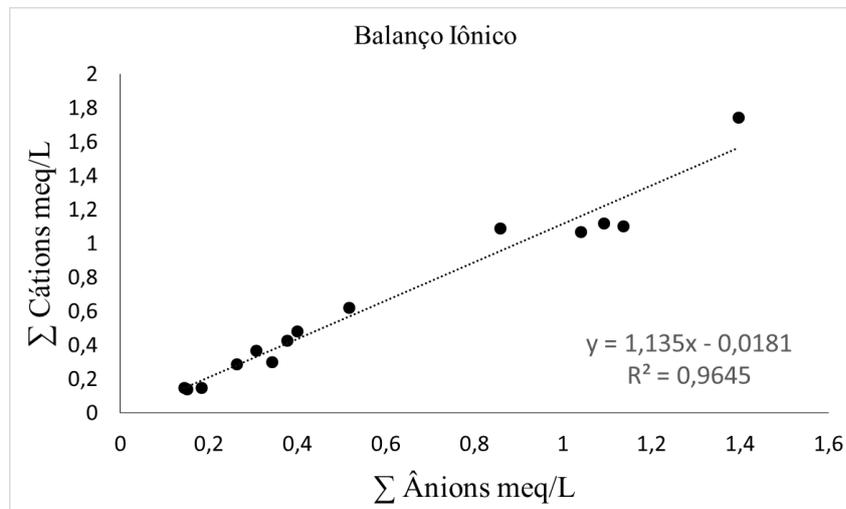


Figura 6- Correlação entre o somatório de cátions e ânions em meq/L das águas subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas dos nove poços de amostragem, nos municípios de São Francisco do Pará e Igarapé Açu. Fonte: Da autora.

### 3.5 ANÁLISE ISOTÓPICA

A ocorrência de fenômenos modificadores da composição química e isotópica das águas no interior dos reservatórios subterrâneos, como trocas de base, reduções de sulfatos e ferro, óxido-reduções, concentrações, dissoluções, precipitações e homogeneização isotópica, limita a caracterização da história evolutiva do caminho das águas subterrâneas. Por essa razão,

vem sendo amplamente aplicada, em associação a dados hidrogeoquímicos, a metodologia dos estudos de isótopos ambientais como, por exemplo,  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Isótopos de estrôncio são relevantes para investigações hidrogeológicas, já que rochas de diferentes idades podem ter diferenças significativas na razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Sendo uma porção significativa de  $^{87}\text{Sr}$  originada do decaimento de  $^{87}\text{Rb}$ , rochas ricas em Rb tendem a ter razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mais alta. As águas que tenham interagido com as rochas podem adquirir a assinatura da rocha na quantidade de  $\text{Sr}^{2+}$ , o que reflete a trajetória de fluxo. As análises são feitas em espectrômetros de massa e os resultados são dados em forma de razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Uma propriedade que os isótopos diferem significativamente é a massa atômica. Assim, um espectrômetro de massa é um instrumento que separa os isótopos com base nesse parâmetro e mede as abundância relativa entre eles. Quando ionizados, os isótopos de um elemento compartilham da mesma carga iônica mas diferem em número de massa e na razão massa/carga também.

A análise isotópica por espectrometria de massa consiste em cinco estágios: tem início com a separação do elemento de interesse da amostra dos demais que possam interferir no decorrer da análise – um exemplo prático de interferência isobárica, é de impedir que o pico do  $^{87}\text{Sr}$  seja confundido com o do  $^{87}\text{Rb}$ ; ionização, onde o elemento previamente separado é introduzido em uma câmara de fonte de íons onde é ionizado, no caso deste trabalho, pelo plasma indutivamente acoplado; aceleração eletroestática dos íons através de fendas, para que estes sejam alinhados em um estreito feixe de íons; deflexão e dispersão do feixe de íons em um forte campo magnético, forçando cada componente isotópico seguir em trajetórias diferentes de acordo com a razão massa/carga de cada elemento; detecção dos feixes de íons através de coletores cuidadosamente posicionados que registram a intensidade de cada feixe de íons, refletindo a abundância de cada isótopo.

Para a determinação da concentração de  $\text{Sr}^{+2}$  nas amostras de água foi utilizado o espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo *iCAP Q* (*Thermo Scientific*) e, para a determinação da assinatura isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  foi utilizado Neptune Plus<sup>TM</sup> – Espectrômetro de Massas com plasma indutivamente acoplado Multicoletor de Alta Resolução – ambos do Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UFPA.

A preparação das amostras de água subterrânea envolveu uma filtragem prévia com filtros da marca Millipore de 0,5  $\mu\text{m}$ , e então acidificadas com ácido nítrico bidestilado concentrado até atingir o pH menor ou igual a 2. Em seguida evaporou-se 300 ml de água de

cada amostra em cadinhos de teflon sobre uma chapa aquecedora a 100° C. Ao resíduo resultante, foi adicionado 1 ml de ácido nítrico bidestilado 3,5 N.

Para a separação de estrôncio, usou-se a técnica de cromatografia em colunas de troca iônica contendo a resina Sr-SPEC, e levado à chapa para secagem da solução coletada no processo de separação. Por fim, o resíduo foi solubilizado com ácido nítrico tridestilado 2%, transferido para o *ependorf* para a análise do Sr no ICP-MS por nebulização.

### 3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a interpretação dos resultados obtidos nas diferentes etapas de trabalho laboratorial nos laboratórios de Geologia Isotópica e de Hidroquímica, os softwares utilizados foram “Excel” para estatística básica e produção dos respectivos gráficos, o “Statistica 9.0” para estatística básica e multivariada, e o Software AQUACHEM – Aqueous Geochemical Data Analysis and Plotting (1977) version 3.7 , Geochemistry Work Bank – GWB, para a obtenção dos diagramas e valores de balanço iônico de cada amostra.

## 4 GEOLOGIA

Os afloramentos do Mioceno são raros na América do Sul, no entanto, essa época está bem registrada nas rochas expostas dos depósitos miocênicos no litoral paraense e maranhense, e foram preservados nessa faixa do continente, porque o movimento da placa sul-americana para oeste e a deformação provocada pelas placas do Caribe e do Pacífico favoreceu a preservação de sucessões sedimentares do Cretáceo e até mesmo do Terciário (Rosseti & Góes, 2004). As Formações Pirabas, Barreiras e sedimentos Pós-Barreiras (Figura 7) são as unidades litoestratigráficas (Figura 8) que ocorrem na Plataforma Bragantina.

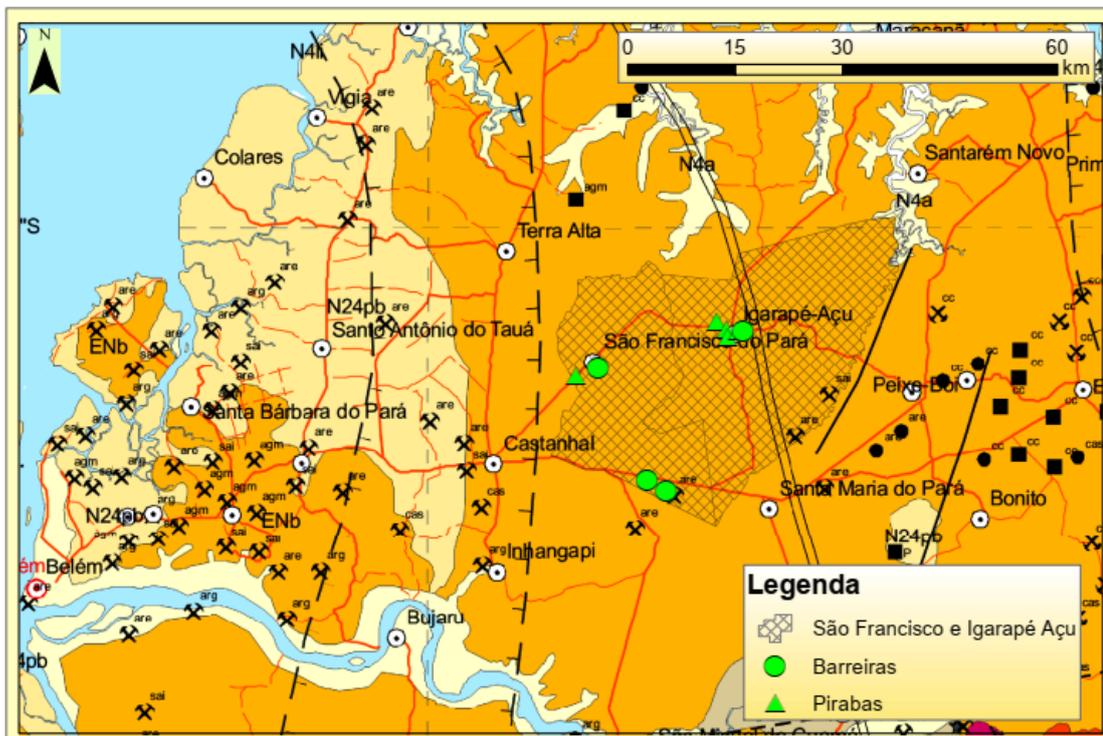


Figura 7- Mapa Geológico do Estado do Pará. Fonte: (Modificado de Vasquez *et al.* 2008).

### 4.1 UNIDADES LITOESTRATIGRÁFICAS

A deposição dessas Formações teve início no final do Oligoceno e foi influenciada por variações eustáticas globais e por reativações tectônicas regionais (Amorim, 2016). As reativações tectônicas foram responsáveis por sucessivos rearranjos de leitos de rios e deslocamentos de blocos do embasamento da plataforma, favorecendo a entrada do mar a grandes distâncias nas áreas continentais (~150 km), favorecendo a deposição das rochas carbonáticas da Formação Pirabas (Costa *et al.* 1996; Soares Jr. *et al.* 2011; Amorim, 2016).

ÉPOCA		UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA	SEQÜÊNCIA DEPOSICIONAL
PLIOCENO - QUATERNÁRIO		Pós-Barreiras	C
MIOCENO	SUPERIOR	Paleossolo Laterítico	DS3
	MÉDIO	Formação Barreiras Superior - Médio	B
	INFERIOR	Formação Barreiras Inferior	DS 2
OLIGOCENO SUPERIOR		Formação Pirabas	A
		Paleossolo Bauxítico - Laterítico	DS 1

Figura 8- Seqüências estratigráficas do Cenozóico (Paleogeno Superior – Neogeno) das plataformas Bragantina e Pará. A - Formação Pirabas e a parte inferior da Formação Barreiras; B - parte intermediária e superior da Formação Barreiras; C - Sedimentos Pós-Barreiras Fonte: (Modificado de Rossetti *et. al.* 2001).

Os segmentos tectônicos subsidentes e o contínuo rearranjo das drenagens, promoveram a formação de paleovales encaixados ao longo de zonas de falhas normais e falhas transcorrentes que funcionaram como zonas de captura de sedimentação silicilástica da Formação Barreiras. Os sedimentos Pós-Barreiras recobrem discordantemente as formações anteriormente citadas e, na Plataforma Bragantina apresentam deposição influenciada por condições eólicas (dunas costeiras), cordões litorâneos, planícies de maré, canal de maré e mangue (Rossetti *et al.* 2001).

#### 4.1.1 Formação Pirabas

A Formação Pirabas aflora descontinuamente nos Estados do Pará, Maranhão e Piauí, representando um dos melhores documentos paleontológicos do Cenozóico marinho brasileiro. A unidade, depositada durante o Oligoceno Superior – Mioceno Inferior é litoestratigraficamente constituída por calcários de composição variável e representa um paleoambiente marinho de águas rasas e quentes com salinidade normal (Góes *et al.* 1990). Apresenta três fácies, que estão associadas respectivamente a ambientes de mar aberto, laguna e mangue:

1) A fácies Castelo (Basal) é caracterizada litologicamente por calcários duros, diversificados, apresentando-se comumente na forma de coquinas, biohermitos, micritos e

dolomicritos, originados em ambiente de mar aberto, águas bastante agitadas e quentes com salinidade normal;

2) A fácies Capanema (Intermediária) compreende litotipos representados por calcários argilosos (margas), micritos, biomicritos, folhelhos rítmicos e arenitos calcíferos depositados em lagos, bordas de bacia ou estuário, com águas calmas e salinidade um pouco abaixo do normal.

3) A fácies Baunilha Grande (Topo) é litologicamente composta por argilas negras com vegetais piritizados e nódulos de calcários escuros contendo fragmentos de crustáceos branquimes, característico de um típico ambiente redutor de mangue.

Recobrando a Formação Pirabas, em contato discordante, encontram-se os sedimentos continentais da Formação Barreiras, e o seu limite inferior discordantemente ao embasamento cristalino e rochas cretácicas (Rossetti, 2001).

#### **4.1.2 Formação Barreiras**

Segundo Rosseti (2006) a Formação Barreiras possui uma distribuição ao longo da faixa litorânea que se estende do Amapá ao Rio de Janeiro. Ela repousa discordantemente sobre a Formação Pirabas e segundo Góes *et al.* (1990) afirmam que o contato entre as formações Pirabas e Barreiras se dá de forma interdigitada e gradual. O trabalho de Rosseti (2006) demonstra que estas formações possuem uma genética relacionada, vinculada ao desenvolvimento de uma mesma sequência deposicional, levando à gradação de estratos carbonáticos-siliciclásticos para totalmente siliciclásticos ao longo da evolução miocênica.

No geral, a unidade é caracterizada por depósitos siliciclásticos, constituído por arenitos quartzosos, heterolíticos, argilito, siltito, e conglomerado, sendo mais proeminentes conglomerados polimíticos com intercalações de leitos de areia e argila. Apresenta colorações diversas, tendendo a variações de tons entre branco-avermelhado, resultante da alteração, com exceção para alguns argilitos cinza-escuros a negros. Expõe intemperismo veemente, que em algumas porções obliterou as características originais dos sedimentos, o que resulta também na sua ocorrência de natureza descontínua. (Rossetti 1989).

Nas regiões do Salgado e Bragantina foram identificadas treze fácies, classificadas em três associações. Dentre elas, Fácies composta por blocos de arenito ferruginoso e/ou seixos de quartzo (BS), Fácies arenosa com estratificação sigmoidal (Ss), Fácies conglomerática com seixos de argila (CA), Fácies conglomerática (Cg), Fácies arenosa grossa a conglomerática (SG), Fácies arenosa com marcas de onda cavalgantes ascendentes (Sc), Fácies arenosa com estratificação cruzada tabular (St), Fácies arenosa com estratificação cruzada acanalada (Sa),

Fácies arenosa sem estruturação aparente (Sm), Fácies areno-argilosa, geralmente maciça (AA), Fácies argilosa maciça (Am), Fácies argilosa com laminação plano-paralela (AI) (Rossetti,1989).

Ainda que, o conteúdo fossilífero nessas fácies seja bastante esparsa, a sucessão miocênica siliciclástica em questão exibe grande quantidade de icnofósseis. Elementos auxiliares compoem parte essencial na caracterização paleoambiental. (Rossetti 2006).

#### **4.1.3 Unidade Pós-Barreiras**

A Formação Barreiras é coberta pela unidade Pós-Barreiras, que consiste de sedimentos inconsolidados, principalmente arenosos e uma fração de argila variando de fina a média e sem estrutura sedimentar aparente. Ocorrem também seixos milimétricos de quartzo leitoso, dispostos caoticamente, além de concreções ferruginosas. Incluem-se ainda os sedimentos aluvionares holocênicos atuais e subatuais, localizados nos vales de rios e igarapés que cortam a região (Matta 2002).

#### **4.2 NEOTECTÔNICA DO NORDESTE PARAENSE**

Hasui (1990) considera como eventos neotectônicos a inclusão de todos os processos que culminaram com a abertura do Atlântico até a situação atual. Até a década de 70 acreditava-se que a região nordeste do Pará, assim como outras áreas de idade cenozóica no Brasil, fosse estável, sem indícios de tectonismo recente (Palheta 2008). Entretanto, investigações de campo e análise por sensoriamento remoto identificaram feições e estruturas tectônicas que caracterizaram uma nova perspectiva quanto ao processo neotectônico do nordeste do Pará. Foram realizados estudos nos quais estabeleceram relações de neotectônica com diversas áreas da Amazônia (Borges *et al.* 1995, Costa *et al.* 1996, Costa 2004, Palheta 2008). Duas grandes movimentações neotectônicas caracterizaram a região nordeste do Pará e Bemerguy *et al.* 1995 consideram os seguintes intervalos:

##### **a) Mioceno – Plioceno**

As manifestações neotectônicas, na região nordeste do Pará, em geral, são caracterizadas pelo desenvolvimento de estruturas transtensivas. As falhas transtensivas ocorrem nas regiões da ilha de Marajó, Belém, Ipixuna do Pará e zonas litorâneas. Segundo Palheta (2008) compreendem falhas mestras normais, lístricas e planares, na direção NW-SE, inclinadas para NE, as quais estruturam a bacia na qual foram depositados os sedimentos da seqüência Pirabas-Barreiras. Segundo Costa *et al.* (1996) e Palheta (2008), a evolução tectonossedimentar dessa bacia de afastamento é relacionada a duas fases (Figura 9).

- 1) Avanço do mar Pirabas controlado pelas falhas normais (NW-SE) e conseqüentemente a sedimentação dos carbonatos da Formação Pirabas.
- 2) Movimentações sucessivas ao longo das falhas normais, que geraram a deposição da seqüência siliciclástica da Formação Barreiras. As falhas transcorrentes dextrais NE-SW, que também atuaram durante a evolução da bacia, podem ser responsáveis pelo controle da distribuição das seqüências sedimentares na direção NW-SE.

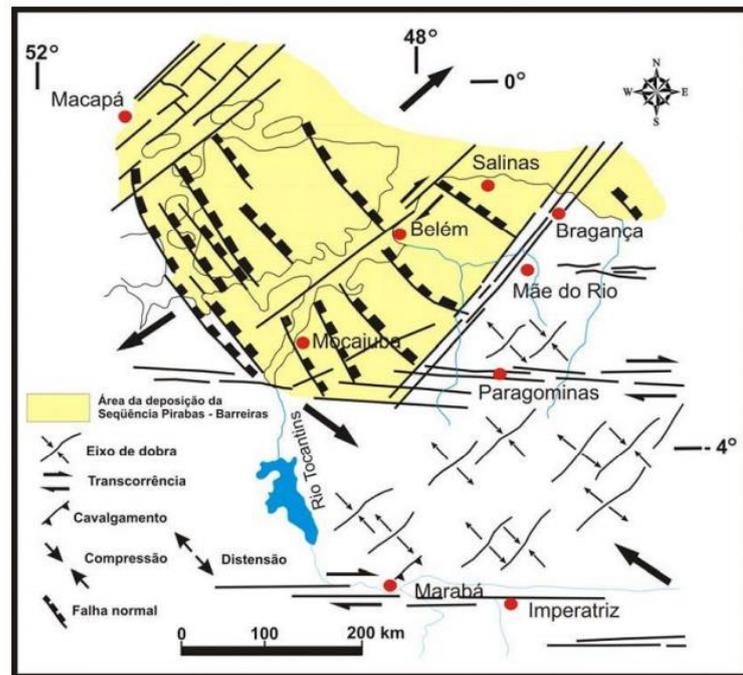


Figura 9- Estruturas paleógenas-miocênicas: falhas mestras normais na direção NW-SE, inclinadas para NE, controlaram a deposição da Seqüência Pirabas-Barreiras. Falhas transcorrentes dextrais NE-SW seccionam as falhas normais. Fonte: (Costa *et al.* 1996, Palheta 2008).

#### b) Pleistoceno – Holoceno

Durante essa Época, ocorreu o surgimento no nordeste paraense de diversas estruturas romboédricas transtensivas, de dimensões variadas, assimétricas e simétricas, representadas por falhas transcorrentes dextrais E-W que se interligam por meio de falhas normais NW-SE, NNW-SSE e N-S, definindo bacias de afastamento (Costa *et al.* 1996, Palheta 2008). Segundo Palheta (2008) a movimentação das falhas normais provocou a distribuição, em faixas alternadas, das formações Ipixuna e Barreiras. Expôs isolada a Formação Pirabas em meio a Formação Barreiras; promoveu o basculamento da Ilha de Marajó; possibilitou a deposição da seqüência Pós-Barreiras; gerou formação de arcos, de cotovelos, de segmentos retos, de capturas e de segmentos meandantes na rede de drenagem (Figura 10).

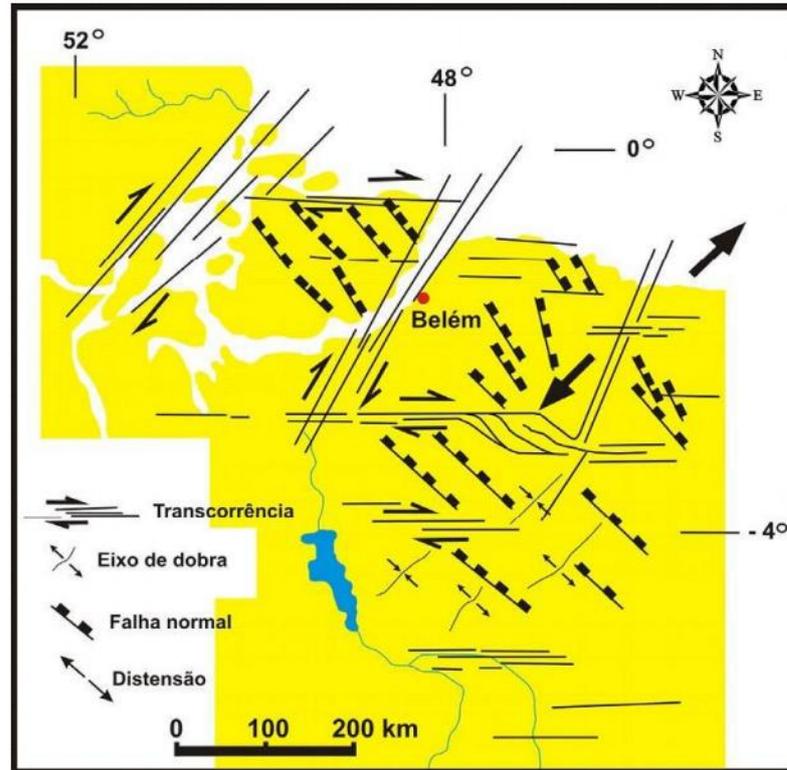


Figura 10- Surgimento de estruturas romboédricas transtensivas controladas por falhas transcorrentes dextrais E-W, normais NW-SE reativadas, transcorrentes dextrais NE-SW. Fonte: (Costa *et al.* 1996, Palheta, 2008).

#### 4.3 HIDROGEOLOGIA

Os principais sistemas hidrogeológicos no nordeste Paraense, de forma geral são conhecidos como sistema hidrogeológico Pós-Barreiras, sistema hidrogeológico Barreiras e o sistema hidrogeológico Pirabas (Figura 11), localizados em rochas das Formações homônimas (Matta 2002, Cabral 2004, Paranhos 2010).

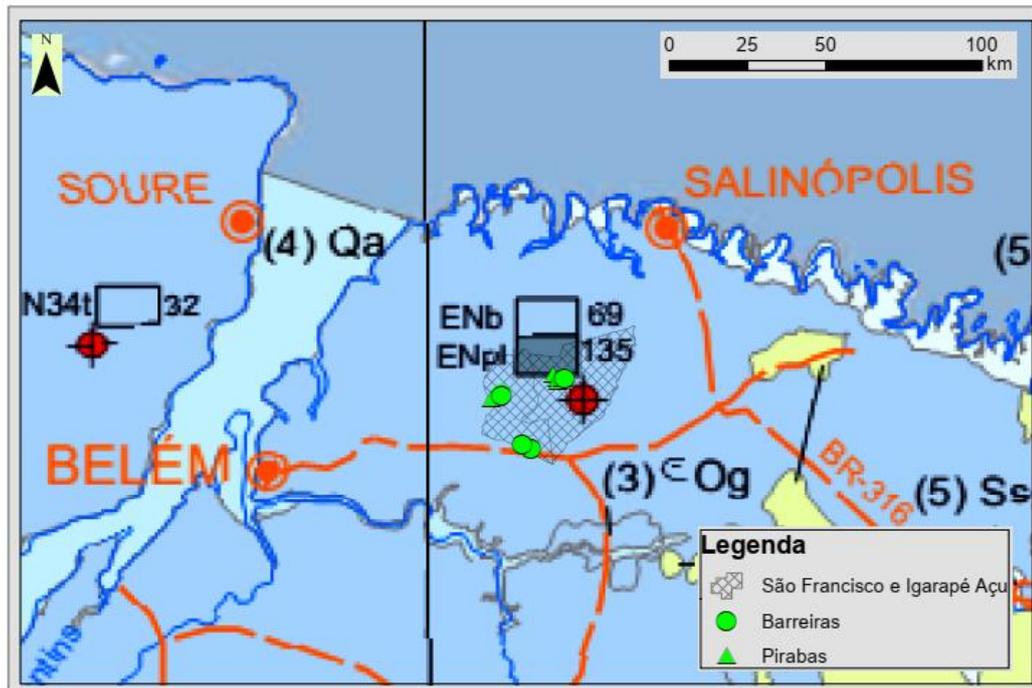


Figura 11- Mapa Hidrogeológico do Brasil, com ênfase para a área de estudo. Fonte: (Modificado de Diniz *et al.* 2014a.)

#### 4.3.1 Sistema Pós-Barreiras

É formado por camadas de rochas argilo-arenosas, inconsolidadas, que ocorrem até os primeiros 25 metros de profundidade. Esses aquíferos apresentam um fraco potencial hidrogeológico. Apresentam caráter livre a semiconfinado, mostrando grande vulnerabilidade atestada por altos índices de nitrato e amônia (Matta 2002, Cabral 2004).

#### 4.3.2 Sistema Barreiras

Aparece em profundidades de 25 a 90 metros, com camadas aquíferas em torno de 70 metros de profundidade, de natureza livre a confinada, neste caso pela presença de camadas argilosas sucessivamente intercaladas com areias, com vazões entre 10 e 70 m<sup>3</sup>/h. Possui certo grau de vulnerabilidade, e um dos principais problemas é o teor excessivo de ferro (acima de 0,3 mg/L), fora do padrão recomendado pelo Ministério da Saúde nº 2.914/2011 (Matta 2002, Cabral 2004).

#### 4.3.3 Sistema Pirabas

Definida como uma unidade composta pelos sedimentos marinhos, fossilíferos da Formação Pirabas. São subdivididos em Pirabas Superior e Inferior, com vazões de até 600 m<sup>3</sup>/h, além do qual são aquíferos de notável qualidade, com pH próximo à neutralidade, classificadas como cálcico-magnesianas-bicarbonatadas (Carvalho 2001). Do ponto de vista da

qualidade das águas, apresentam água de boa qualidade, não havendo restrição para o consumo humano. O conteúdo de sólidos totais dissolvidos oscila entre 242 e 383 mg/L, a dureza total (em CaCO<sub>3</sub>) varia entre 110 a 235 mg/L, com uma média de 165 mg/L CaCO<sub>3</sub>, segundo a classificação de Boyd (1990), são águas moderadamente dura a dura. O manganês e o ferro, dependendo da área onde o poço foi construído mostram concentrações baixas (Paranhos 2010).

#### 4.4 ESTUDOS HIDROGEOLÓGICOS NA REGIÃO

Diversos trabalhos envolvendo o estudo da água têm sido desenvolvidos com algumas temáticas, tal como hidrogeoquímica, hidrogeológica, geologia estrutural, e mais recentemente a geoquímica isotópica. Dentre as regiões mais estudadas no Estado do Pará está a Região Metropolitana de Belém, devido à quantidade de dados disponíveis, seja por setores públicos ou privados. Os estudos de hidroquímica de águas subterrâneas no nordeste do Pará começaram na década de 60, com diversas abordagens, destacando os aquíferos do Sistema Pirabas e do Sistema Barreiras, ou ainda aqueles que estão localizados em áreas de embasamento cristalino. A seguir, coloca-se em ordem cronológica os trabalhos que foram realizados na mesorregião nordeste do Pará.

Otobo (1995) descreve e interpreta resultados analíticos obtidos para 48 amostras de águas naturais, envolvendo dois períodos sazonais (final dos períodos chuvoso e de estiagem), com amostras de origem superficial e subterrânea, englobando áreas costeiras, águas de igarapés, de nascentes e de poços escavados pouco profundos. Além da amostragem de água, houve também amostragem de sedimentos de fundo e solos para melhor correlacionar os dados químicos e mineralógicos àqueles obtidos por meio das amostras de água. Segundo Otobo (1995) seus estudos significam a retomada de trabalhos hidroquímicos preliminares de Sioli (1951, 1960) na temática da influência dos sedimentos carbonáticos da Formação Pirabas sobre águas naturais costeiras e continentais, também tanto de superfície quanto de subsuperfície.

Um importante resultado do trabalho de Sioli (1951) foi o estabelecimento de “zonas geológicas” de variação de pH: uma zona “ocidental”, vizinha à Belém com igarapés ácidos, pertencentes a sedimentos siliciclásticos do Quaternário e a outra zona “oriental” pertencente a sedimentos carbonáticos da Formação Pirabas, correspondente a águas com valores de pH encontrados atualmente.

Paranhos (2010) estudou especificamente as características químicas do aquífero Pirabas, na região de Icoaraci – região metropolitana de Belém. Com os resultados, investigou possíveis interações entre os sistemas hidrogeológicos, verificando a ocorrência de misturas entre diferentes tipos de águas, além de determinar as proporções das misturas, estabelecendo

também fácies hidroquímicas e construindo mapas hidroquímicos, que permitiram um melhor planejamento para a ampliação do sistema de abastecimento de água da área estudada.

Oliveira Filho (2012) desenvolveu estudos hidroquímicos nas localidades, de Belém (Icoaraci), Ananindeua, Benevides e Capanema, sendo as duas primeiras alvo de estudos isotópicos de estrôncio para a caracterização dessas águas e eventuais misturas que nelas ocorram. Silva (2015) também desenvolveu estudos geoquímicos e isotópicos para caracterizar os sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas nos municípios de Castanhal e Santa Maria do Pará. Silva (2016) desenvolveu estudos multidisciplinares na região de Belém utilizando ferramentas de análise estrutural, hidroquímica, sedimentar para aplicar à hidrogeologia dos aquíferos Barreiras e Pirabas.

## 5 RESULTADOS

O estudo de variabilidade composicional das águas da área de investigação, teve como objetivo analisar as respostas dos Sistemas Aquíferos presentes nos municípios de São Francisco do Pará e de Igarapé Açu, em relação ao ciclo hidrológico, a partir da influência da pluviosidade e das estações climáticas (seco e chuvoso) durante um período de 15 meses. Os parâmetros físico-químicos monitorados foram: temperatura, pH e condutividade elétrica. As análises dos íons (cátions –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e ânions –  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ) foram realizadas pelo cromatógrafo de íons do Laboratório de Análises Químicas da Eletronorte. As determinações de  $\text{Sr}^{+2}$  foram feitas com espectrômetro de massa assim como a razão isotópica de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  do laboratório de Geologia Isotópica Pará-Iso da Universidade Federal do Pará.

### 5.1 HIDROQUÍMICA

A água subterrânea é originada da água da chuva, e no trajeto de retorno ao oceano, a composição da água é alterada pelo intemperismo das rochas, evaporação e aeração. Pelo intemperismo das rochas,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SiO}_2$  são adicionados à água, e a quantidade de cada espécie é dependente da composição da rocha. Em vários casos os minerais da rocha fonte podem ser deduzidos da composição da água. Estabelecendo uma composição inicial da água de recarga, as eventuais mudanças composicionais podem ser o resultado da dissolução mineral progressiva no caso de um aquífero homogêneo, ou resultante de mudanças na mineralogia do aquífero para o caso de um aquífero não homogêneo (Hounslow, 1995).

Os parâmetros físico-químicos são mostrados na Tabela 4, e são de fundamental importância para caracterizar e avaliar a qualidade em relação às propriedades minerais, presença de nutrientes e de elementos contaminantes. Os poços representativos do Sistema Aquífero Barreiras apresentam condutividade elétrica de 28 a 139  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH ácido 4,0 a 5,5 e temperatura média de 27,5°C. A água do Sistema Aquífero Pirabas tem temperatura média de 27°C, mais elevada condutividade 85 a 154  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , e é menos ácida, a neutra 6,0 a 7,2, cuja característica é atribuída à litologia carbonática.

Tabela 4- Dados hidroquímicos das amostras de água subterrânea, dos nove poços em estudo, representativos dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas.

Amostras	Data	Prof.	T (°C)	pH	CE ( $\mu\text{S/cm}$ )	STD	Fe (mg/L)	Si (mg/L)	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	$\text{Na}^+$ (mg/L)	$\text{K}^+$ (mg/L)	$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/L)	F <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)
<b>PERÍODO CHUVOSO</b>																	
BSF-02	Jan/Fev-18	30	28,1	5,4	60,0	40,2	0,03	2,62	6,03	5,46	1,47	0,41	1,37	0,01	7,07	2,72	0,94
	Abr/Mai-18		28,2	5,2	62,0	41,5	0,01	3,04	3,77	4,95	1,46	0,37	1,69	0,01	5,86	2,75	1,62
	Jan/Fev-19		27,7	4,4	63,0	42,2	0,00	3,67	0,76	6,07	1,41	0,37	1,31	nd	7,30	2,69	1,80
BSF-03	Jan/Fev-18	60	27,0	5,4	28,0	18,8	0,11	5,21	5,02	2,19	0,15	0,38	0,10	0,01	3,33	0,42	1,78
	Abr/Mai-18		27,0	5,3	38,0	25,5	0,04	5,74	3,77	2,15	0,15	0,34	0,13	0,01	3,24	0,42	2,43
	Jan/Fev-19		27,2	4,3	42,0	28,1	0,03	6,85	0,38	2,43	0,14	0,43	0,07	0,01	3,56	0,34	3,37
BSF-04	Jan/Fev-18	82	27,2	5,3	64,0	42,9	0,82	6,17	nd	2,06	0,64	0,83	1,40	0,02	3,48	0,44	7,52
	Abr/Mai-18		28,0	4,0	78,0	52,3	0,81	5,99	nd	2,03	0,69	0,81	1,20	0,02	3,56	0,80	12,17
	Jan/Fev-19		27,2	4,0	69,0	46,2	0,24	5,40	0,38	1,83	0,75	0,94	1,15	0,01	3,44	2,31	2,00
BIA-03	Jan/Fev-18	60	27,6	5,5	139,0	93,1	1,60	3,81	9,04	13,42	1,37	0,65	2,32	0,01	12,72	7,05	1,76
	Abr/Mai-18		27,8	4,9	55,0	36,9	0,04	5,21	6,03	7,21	0,79	0,56	2,02	0,01	6,63	2,76	3,27
	Jan/Fev-19		27,6	4,2	121,0	81,1	0,00	4,44	0,76	22,15	1,91	0,70	3,22	0,02	18,66	10,33	4,15
PsSF-01	Jan/Fev-18	100	26,6	6,5	91,0	61,0	0,84	9,91	40,16	2,39	1,29	1,87	15,69	0,06	3,86	0,02	3,20
	Abr/Mai-18		27,4	6,1	91,0	61,0	0,33	10,39	29,37	2,39	1,29	1,68	15,07	0,06	3,89	0,02	4,89
	Jan/Fev-19		25,6	6,0	91,0	61,0	2,24	12,25	14,11	2,47	1,30	1,66	17,51	0,05	4,08	0,03	4,31
PiIA-01	Jan/Fev-18	135	27,1	7,0	133,0	89,1	0,45	7,16	32,13	6,34	1,41	3,51	20,01	0,05	4,01	0,06	4,24
	Abr/Mai-18		26,4	7,1	141,0	94,5	0,47	7,91	nd	6,56	1,46	3,31	19,65	0,06	3,89	0,05	6,62
	Jan/Fev-19		26,8	7,2	148,0	99,2	0,44	9,06	23,26	7,29	1,54	3,36	23,21	0,05	4,13	0,10	5,93
PsIA-02	Jan/Fev-18	90	27,1	6,8	95,0	63,7	0,45	6,23	nd	4,70	1,22	2,30	12,84	0,07	5,22	1,10	1,84
	Abr/Mai-18		27,2	6,3	95,0	63,7	1,03	6,62	nd	4,72	1,21	2,14	12,51	0,07	5,06	1,11	2,95
	Jan/Fev-19		27,2	6,3	96,0	64,3	1,03	7,40	12,96	5,00	1,20	2,16	13,51	0,06	5,76	1,20	2,65
PsIA-04	Jan/Fev-18	60	27,7	6,9	145,0	97,2	0,04	10,88	nd	2,52	1,41	3,81	25,72	0,10	4,34	0,01	4,17
	Abr/Mai-18		27,0	6,5	144,0	96,5	1,59	10,86	nd	2,50	1,39	3,44	23,66	0,10	4,23	0,03	6,50
	Jan/Fev-19		26,5	6,7	150,0	100,5	1,21	12,71	24,02	2,57	1,39	3,37	26,93	0,09	4,50	0,04	5,72
PsIA-05	Jan/Fev-18	90	27,1	6,2	93,0	100,7	0,70	5,42	36,15	4,78	1,20	2,29	12,76	0,07	5,21	1,09	2,22
	Abr/Mai-18		28,2	6,1	85,0	57,0	0,23	6,48	27,11	4,67	1,17	2,15	12,26	0,06	5,03	1,13	3,11
	Jan/Fev-19		27,8	6,2	90,0	60,3	0,43	7,49	12,96	5,57	1,20	2,24	14,23	0,06	5,55	1,09	3,02
<b>PERÍODO SECO</b>																	
BSF-02	Out/Nov-17	30	27,6	4,1	71,0	47,6	0,00	5,59	0,00	6,39	1,48	0,43	1,49	0,01	7,40	3,49	1,73
	Jul/Ago-18		28,6	4,1	78,0	39,0	0,02	5,94	3,56	6,15	1,62	0,43	1,66	nd	7,58	3,94	1,93
	Out/Nov-18		29,2	4,2	70,0	35,0	0,13	4,64	nd	6,63	1,34	0,43	1,31	0,01	7,22	3,03	1,54
BSF-03	Out/Nov-17	60	27,1	4,2	36,0	24,1	0,00	0,79	0,00	2,19	0,14	0,42	0,18	0,01	3,28	0,37	2,46
	Jul/Ago-18		27,0	4,2	38,0	19,0	0,04	10,56	6,23	2,17	0,19	0,40	0,22	nd	3,37	0,35	2,63
	Out/Nov-18		26,8	4,2	39,0	19,0	0,10	8,59	nd	2,20	0,10	0,44	0,15	0,01	3,19	0,38	2,28
BSF-04	Out/Nov-17	82	27,1	5,0	44,0	29,5	0,75	2,29	0,00	1,96	0,66	0,85	1,53	0,01	3,47	0,95	7,10
	Jul/Ago-18		27,0	4,8	59,0	30,0	1,11	13,64	nd	2,13	0,67	0,70	1,46	nd	3,77	0,10	11,28
	Out/Nov-18		27,8	4,4	53,0	26,0	0,24	7,56	nd	1,78	0,64	0,99	1,60	0,02	3,18	1,80	2,92
BIA-03	Out/Nov-17	60	27,5	4,4	62,0	42,5	nd	0,86	0,00	14,80	1,68	0,53	2,08	0,01	12,77	5,73	4,71
	Jul/Ago-18		27,7	4,4	104,0	52,0	0,04	5,96	4,45	10,65	1,51	0,48	1,55	nd	10,48	4,62	3,53
	Out/Nov-18		27,7	4,2	125,0	62,0	0,08	5,98	nd	18,95	1,85	0,58	2,60	0,02	15,06	6,84	5,89
PsSF-01	Out/Nov-17	100	26,5	6,1	91,0	61,0	0,66	15,19	39,68	2,37	1,28	1,60	15,78	0,06	3,78	0,01	4,68
	Jul/Ago-18		27,6	6,0	92,0	46,0	1,69	17,51	36,47	2,34	1,38	1,49	15,03	nd	3,85	nd	4,81
	Out/Nov-18		27,2	6,1	92,0	46,0	0,83	16,04	13,0	2,39	1,19	1,71	16,54	0,06	3,71	0,02	4,55
PiIA-01	Out/Nov-17	135	27,2	6,7	138,0	76,4	0,26	10,63	49,60	6,71	1,49	3,18	20,70	0,07	3,97	0,05	6,23
	Jul/Ago-18		27,3	6,4	145,0	73,0	0,49	12,60	30,24	6,63	1,58	3,01	19,38	0,06	4,07	nd	6,47
	Out/Nov-18		27,3	6,7	146,0	73,0	0,49	12,19	22,1	6,80	1,41	3,35	22,02	0,07	3,88	0,10	5,98
PsIA-02	Out/Nov-17	90	27,0	6,7	97,0	121,9	1,08	15,07	81,34	4,91	1,13	2,05	12,96	0,07	5,10	1,05	2,77
	Jul/Ago-18		27,3	6,6	99,0	49,0	0,99	12,82	nd	4,79	1,21	2,04	12,98	0,08	5,11	1,02	2,95
	Out/Nov-18		27,2	6,5	95,0	47,0	1,03	8,94	11,1	5,04	1,05	2,07	12,93	0,07	5,09	1,08	2,58
PsIA-04	Out/Nov-17	60	27,3	6,3	154,0	103,2	1,17	16,38	69,43	2,50	1,41	3,33	25,35	0,11	4,32	0,00	6,28
	Jul/Ago-18		26,6	6,5	150,0	75,0	1,19	20,98	nd	2,48	1,49	3,17	24,02	0,11	4,43	nd	6,52
	Out/Nov-18		26,6	6,7	150,0	75,0	1,19	18,01	22,9	2,52	1,33	3,49	26,67	0,10	4,21	0,00	6,03
PsIA-05	Out/Nov-17	90	27,7	6,2	98,0	75,7	0,10	10,94	49,60	5,06	1,14	2,08	12,87	0,07	5,15	1,15	2,85
	Jul/Ago-18		29,0	6,1	93,0	46,0	3,35	9,78	31,13	5,15	1,22	2,05	12,27	0,07	5,27	1,11	3,00
	Out/Nov-18		29,5	6,3	94,0	46,0	0,43	10,17	10,7	4,97	1,06	2,12	13,46	0,06	5,03	1,20	2,70

nd = Não determinado

Prof. = Profundidade

STD = Sólidos Totais Dissolvidos

T = Temperatura

CE = Condutividade Elétrica

### 5.1.1 Classificação Química Das Águas

Os diagramas Piper são uma combinação de triângulos, de cátions e ânions, alinhados a uma linha comum na base inferior. Os lados adjacentes de dois triângulos são separados por  $60^\circ$  entre si. Ele tem um gráfico em forma de diamante, que é usado para projetar as análises, como círculos cujas áreas são proporcionais ao STD das amostras. A posição de uma análise, que é plotada no diagrama de Piper, pode ser usada para inferir a origem da água. Quatro conclusões básicas podem ser tomadas, por múltiplas análises que plotam no diagrama de Piper, que são: tipos de água, precipitação ou dissolução, casos de mistura e de troca iônica (Hounslow, 1995).

Pelo diagrama de Piper com os principais cátions e ânions associados aos aquíferos, identificam-se duas fácies hidroquímicas, uma fácies bicarbonatada cálcica e a outra cloretada sódica (Figura 12 e Figura 13). Neste estudo nota-se a diferença significativa na composição química das águas, indicando a diferença no substrato que a água subterrânea percorre, tal como indicado no diagrama STIFF (Figura 14). A classificação bicarbonatada cálcica é atribuída ao Sistema Aquífero Pirabas; já as águas do Sistema Aquífero Barreiras classificam-se como cloretadas sódica, sendo que neste último nota-se valores de nitrato e de cloreto anômalos, indicando uma provável contribuição de água meteórica e/ou antrópica, cuja fonte deve estar associada a fossas sépticas e esgoto, próximas dos poços com esse comportamento.

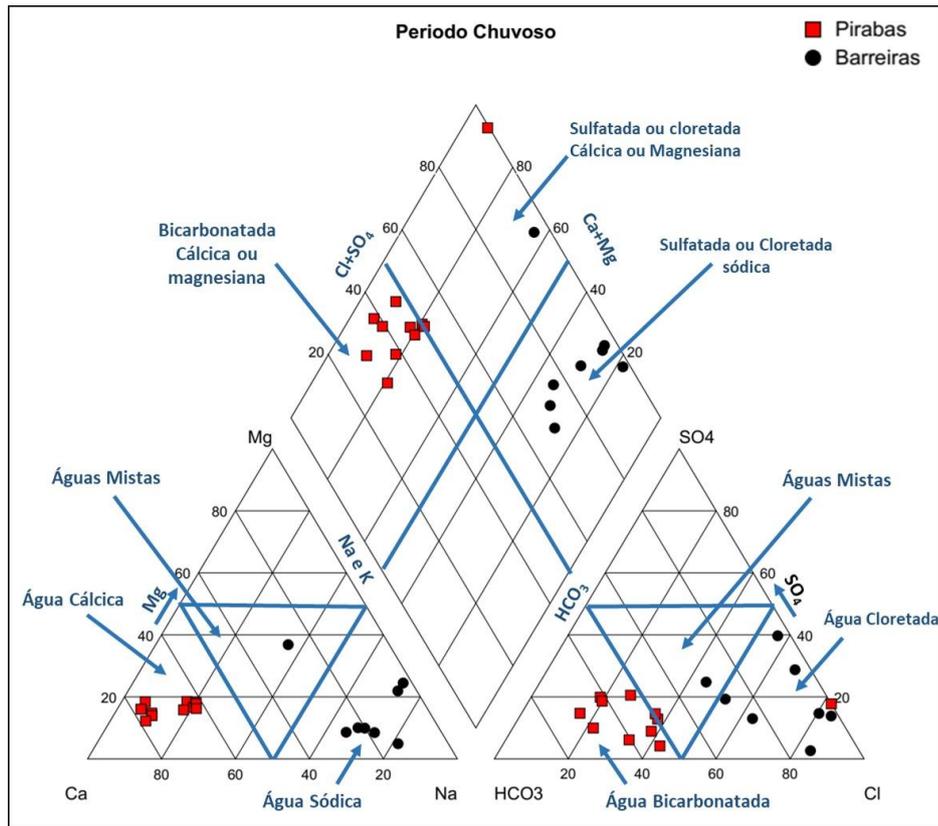


Figura 12- Diagrama de Piper período Chuvoso.

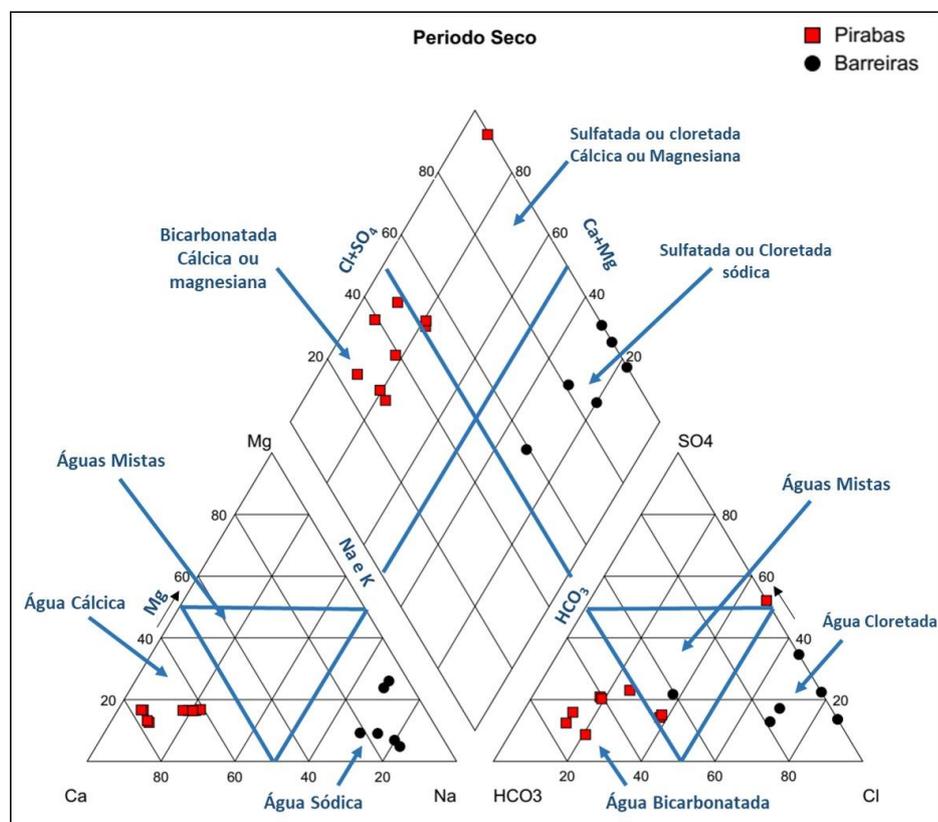


Figura 13- Diagrama de Piper período Seco.

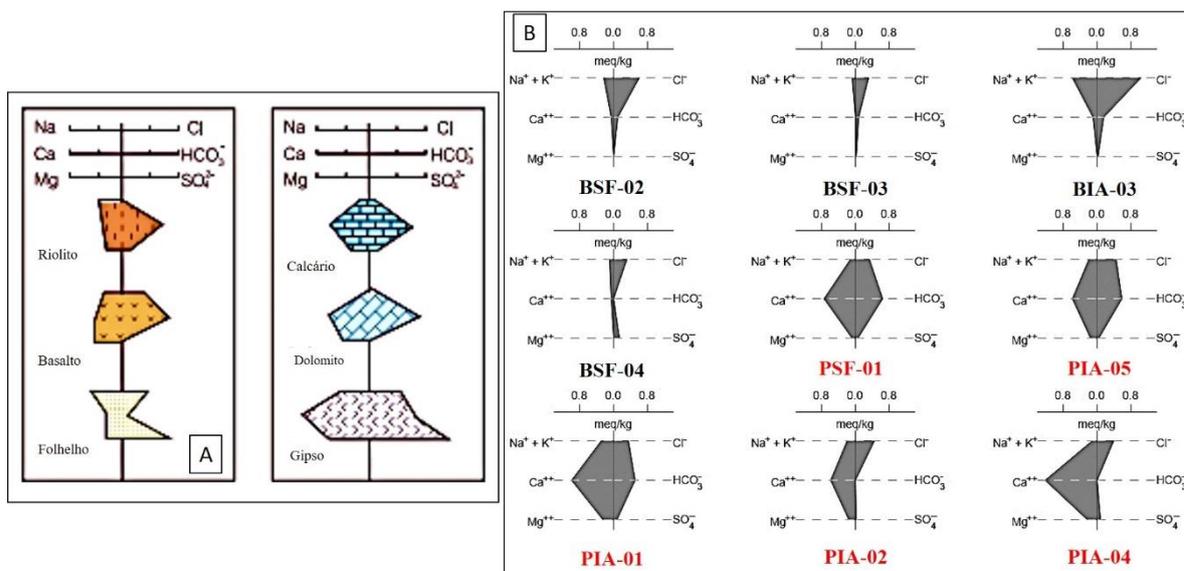


Figura 14- Diagrama Stiff para as respectivas amostras em estudo. (A) Padrão geométrico por litologia segundo Feitosa *et al.* (2008). (B) Geometria resultante dos valores encontrados para as respectivas amostras do Sistema Aquífero Barreiras e Sistema Aquífero Pirabas.

## 5.2 COMPORTAMENTO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E DOS ÍONS MAIORES.

A análise do comportamento do comportamento físico químico, bem como dos íons maiores, consiste no estudo de suas interrelações, com o intuito de compreender os mecanismos que regem a composição química das águas. Discute-se também neste tópico, as principais fontes dos componentes inorgânicos dissolvidos na água.

### 5.2.1 Temperatura

A temperatura pode fornecer informação a respeito da circulação da água, assim como a temperatura de rochas aumenta com profundidade, o mesmo vale para a água, pois são mantidos no mesmo sistema (Mazor, 2004). Em relação à qualidade das águas a temperatura é importante porque acelera reações químicas e reduz a solubilidade dos gases, além de acentuar o sabor e o odor em águas naturais (Feitosa *et al.* 2008).

De acordo com os dados apresentados na Figura 15, nota-se que apenas duas amostras (BSF-02 e PIA-05) variaram no período seco, onde coincidentemente a temperatura atmosférica é também mais alta. As demais amostras não apresentaram grandes variações durante o ciclo hidrológico e com as estações climáticas, não havendo também distinção, por este parâmetro, entre os diferentes sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas cujas médias de temperatura variaram de 27,6 a 27,0 respectivamente.

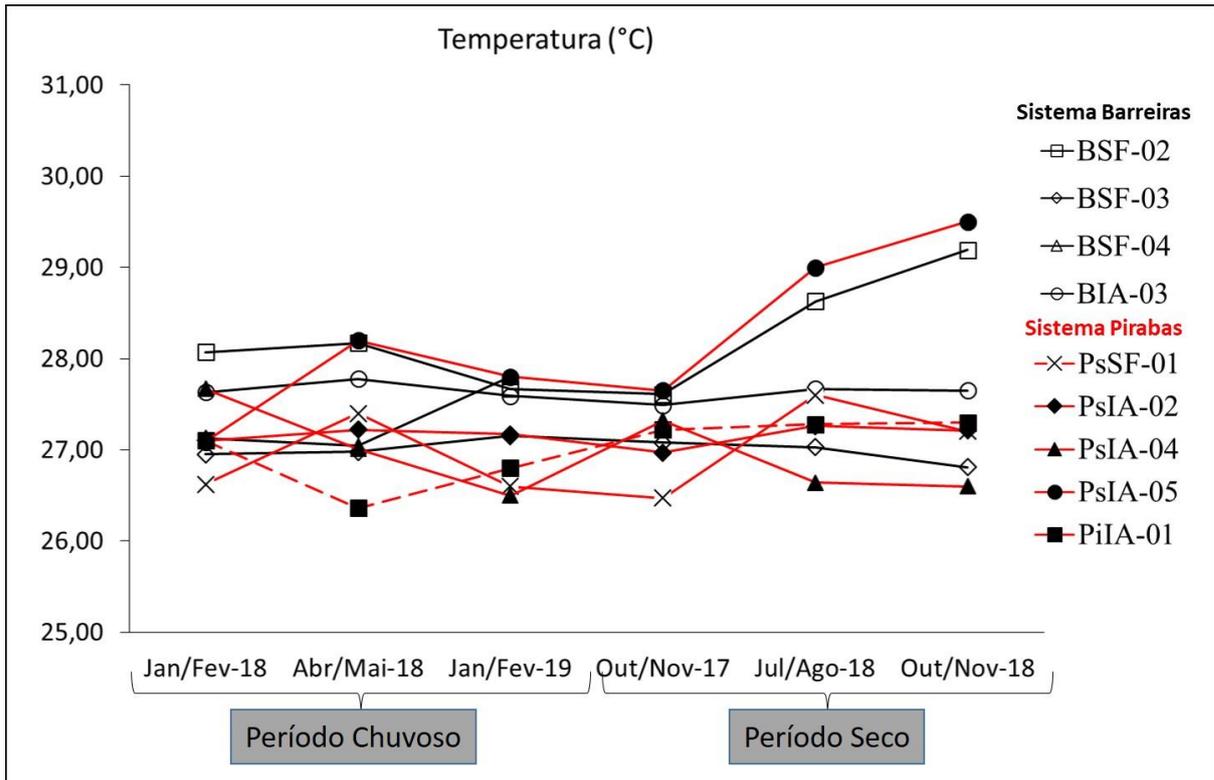


Figura 15- Variação da temperatura durante o ciclo hidrológico completo.

### 5.2.2 Potencial hidrogeniônico-pH

O pH da água é uma medida de alcalinidade ou acidez, e isso influencia diretamente na capacidade de diluição ou de precipitação de certos compostos minerais. A maioria das águas naturais tem um pH entre 5,5 e 8 sob condições em que os ácidos presentes são fracos, e incluindo os ácidos orgânico. Em águas naturais, os principais ácidos fortes ( $\text{pH} < 4$ ) são os ácidos sulfúrico e o clorídrico. O pH da chuva atual é geralmente abaixo de 5,7, principalmente pela presença de gás  $\text{SO}_2$ , que leva ao ácido sulfúrico, e de menores quantidades de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , todos principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis (Foley *et al.* 2008; Langmuir, 1997). Os valores de pH nos poços em estudo (Figura 16) variaram entre 4,02 a 5,5 no SB e no SP variou entre 5,8 a 7,2.

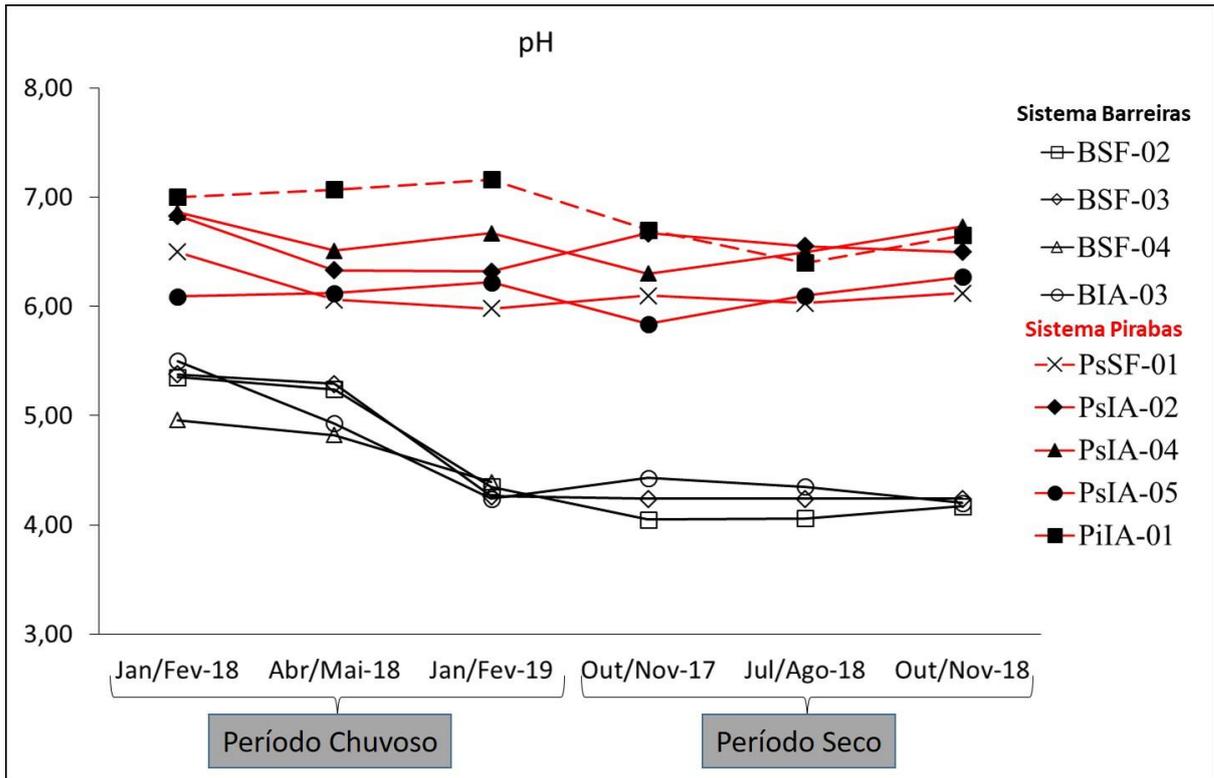


Figura 16- Gráfico mostrando a variação de pH de acordo com a sazonalidade nas amostras de água dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas (Superior e Inferior) na região em estudo.

### 5.2.3 Ferro total

Compostos de ferro são muito comuns em rochas e eles são facilmente lixiviados por água, particularmente água com um pH baixo. Ele é elemento principal dos chamados minerais ferromagnesianos e, como no contexto do aquífero sedimentar, o material de cimentação desse tipo de rocha pode ser constituído por óxidos, carbonatos ou hidróxidos de ferro, que pelo intemperismo são liberados e introduzem o Fe no ciclo geoquímico.

Concentrações de ferro acima de 0,3 mg/L causará manchas de roupa e utensílios; isto é geralmente desagradável para processamento de alimentos, bebidas, fabricação de gelo e muitos outros processos, podendo ainda causar um gosto metálico desagradável ao paladar. O ferro é um elemento essencial para o metabolismo de plantas e animais. No corpo humano o ferro atua na formação da hemoglobina e sua carência pode causar anemia, enquanto o consumo em excesso pode aumentar a incidência de problemas cardíacos e diabetes.

Na Figura 17, apresenta-se os valores de Ferro total presente nas amostras de água subterrânea em estudo. Os teores de ferro no SB e SP ficaram entre 0 e 3,5 mg/L, observa-se que a quantidade de ferro é maior no SP, enquanto que o valor para o SB é menor, quase zero.

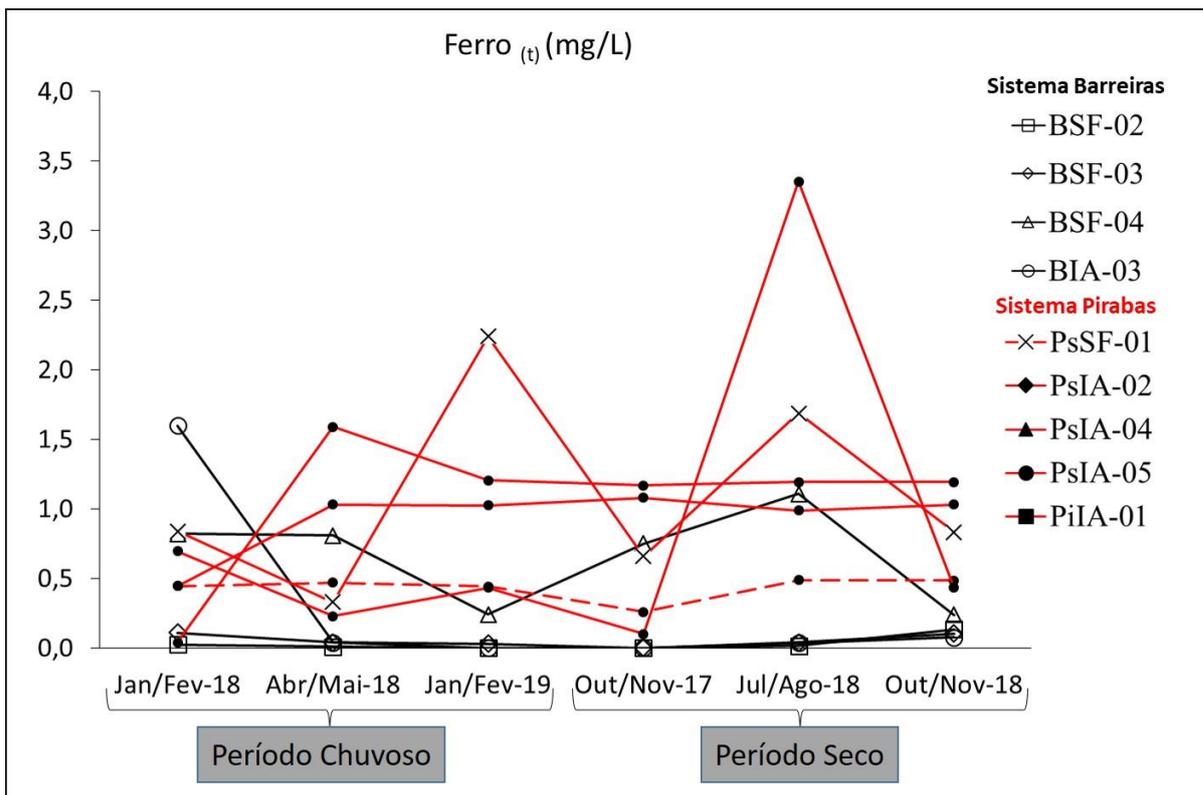


Figura 17- Valores de Ferro total em mg/L nos Aquíferos Barreiras e Pirabas Superior

#### 5.2.4 Sílica

O silício apesar da sua abundância na crosta terrestre, não ocorre em grandes quantidades nas águas subterrâneas. A combinação do oxigênio com o silício forma o óxido chamado sílica, cujas concentrações são medidas neste trabalho. O elemento silício ocorre nas águas naturais em estado coloidal e em solução. O intemperismo de minerais de argila e também dos feldspatos são as principais fontes de sílica, além do mineral quartzo, que é um dos minerais mais resistentes ao ataque físico-químico. No aquífero Barreiras (Figura 18) foram encontrados valores de Si que variaram de 0,8 mg/L a 13,6 mg/L com média de 4,8 mg/L e 6,0 mg/L nos períodos chuvoso e seco respectivamente. Já no Aquífero Pirabas, as concentrações variaram de 5,4 mg/L a 21,0 mg/L e, concentrações de 8,7 mg/L no período chuvoso e de 13,8 mg/L no período seco.

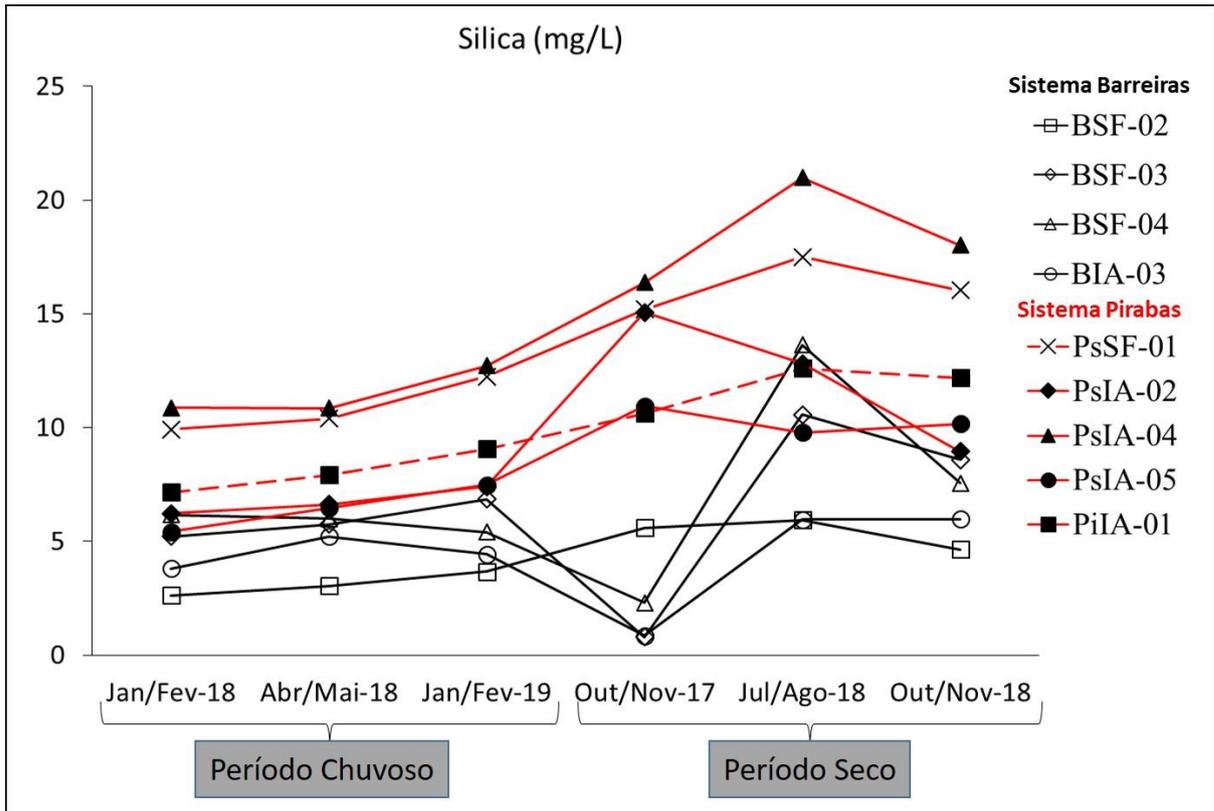


Figura 18- Valores de Sílica em mg/L, para as amostras de água subterrânea de SB e SP.

### 5.2.5 Alcalinidade

A capacidade da água de aceitar íons  $H^+$  (prótons) é chamada de alcalinidade. A alcalinidade é importante no tratamento de água, na química e na biologia de quaisquer águas naturais. Frequentemente, esse parâmetro deve ser conhecido para calcular as quantidades de produtos químicos a serem adicionados no tratamento da água, pois a água altamente alcalina tem um pH alto e geralmente contém níveis elevados de sólidos dissolvidos. Essas características podem ser prejudiciais à utilização da água em caldeiras, processamento de alimentos e nos sistemas municipais de água. Geralmente, as espécies básicas responsáveis pela alcalinidade em água são íon bicarbonato, íon carbonato e íon hidróxido (Manaham, 2009). Na faixa de pH em que se encontram as amostras, o íon que é encontrado é o bicarbonato – pois é o único existente no intervalo 4,6 mg/L a 8,3 mg/L.

O parâmetro de alcalinidade foi eficiente para mostrar o contraste entre os dois grupos de água (Figura 19). O SP apresenta valores mais altos de alcalinidade, o que é esperado devido à litologia carbonática deste aquífero os valores ficaram entre 0 e 81,3 mg/L com média de 16,8 mg/L no período chuvoso e de 31,1 mg/L no período seco. Já o SB é esperado baixos valores de alcalinidade, e até mesmo zero, devido à natureza essencialmente quartzosa do aquífero. Os

valores ficaram entre 0 e 9 mg/L, com média de 3,0 mg/L no período chuvoso e de 1,2 mg/L no período seco. O comportamento desse parâmetro é aproximadamente linear, com pequenas variações, notando-se que apesar do pH mais ácido, foi possível medir a concentração de  $\text{HCO}_3^-$  em algumas amostras.

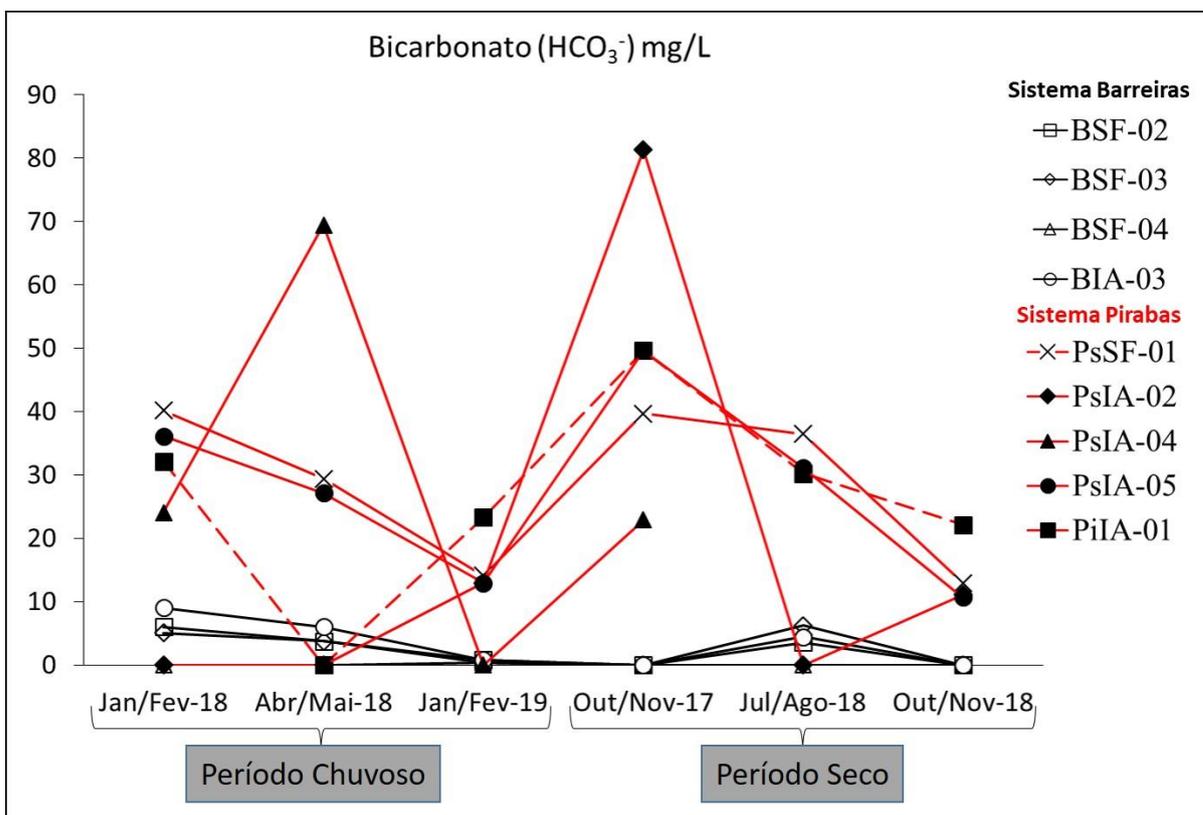


Figura 19- Alcalinidade das amostras dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas.

### 5.2.6 Condutividade Elétrica e Sólidos Totais Dissolvidos

A condutividade elétrica (CE) é expressa em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e corresponde à habilidade da água em conduzir a corrente elétrica e está diretamente ligada com o teor de sais dissolvidos sob forma de íons. A CE pode ser um parâmetro indicativo de mineralização das águas, devido a sua relação direta com o STD (Mazor, 2005). Para as amostras do SP foram observados valores de condutividade elétrica variando de 85 a 154 com média de 115,6 no período seco e de 112,5 no período chuvoso, o que reflete a elevada quantidade de íons dissolvidos na água do SP, apresentando-se constante através da sazonalidade (Figura 20). Nos poços do SB, os valores variaram de 28 a 139 com média de 64,9 no período seco e de 68,3 no período chuvoso, revelando uma menor quantidade de íons disponíveis na água.

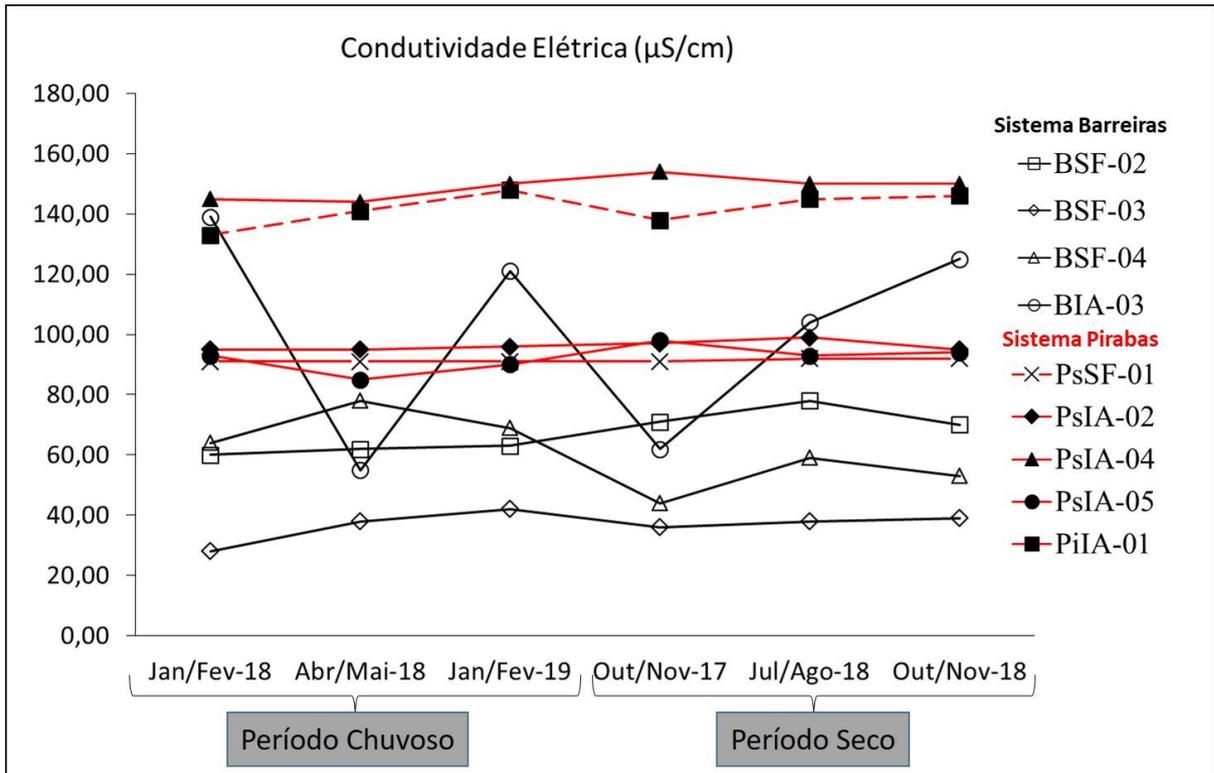


Figura 20- Valores de condutividade elétrica das águas subterrâneas do SB e SP.

Os Sólidos Totais Dissolvidos (STD) é o peso total dos constituintes minerais presentes na água, por unidade de volume. Representa nada mais do que a concentração de todo material dissolvido, ou seja, não volátil. Na maioria das águas subterrâneas a CE é multiplicada por um fator, que varia de 0,55 a 0,75, proporcionando uma boa estimativa dos sólidos totais dissolvidos na água, sendo usado neste trabalho o fator de 0,67 como indicado em Hounslow (1995).

Como apresentado na Figura 21, este parâmetro deu uma boa distinção entre os dois sistemas aquíferos e, os maiores valores correspondem ao SP com valores de 46 a 121,9 e média de 78 no período chuvoso e de 67,6 no período seco. Já o SB apresentou valores menores de STD, variando de 19 a 62 e médias de 45,7 e 35,5 nos períodos chuvoso e seco respectivamente.

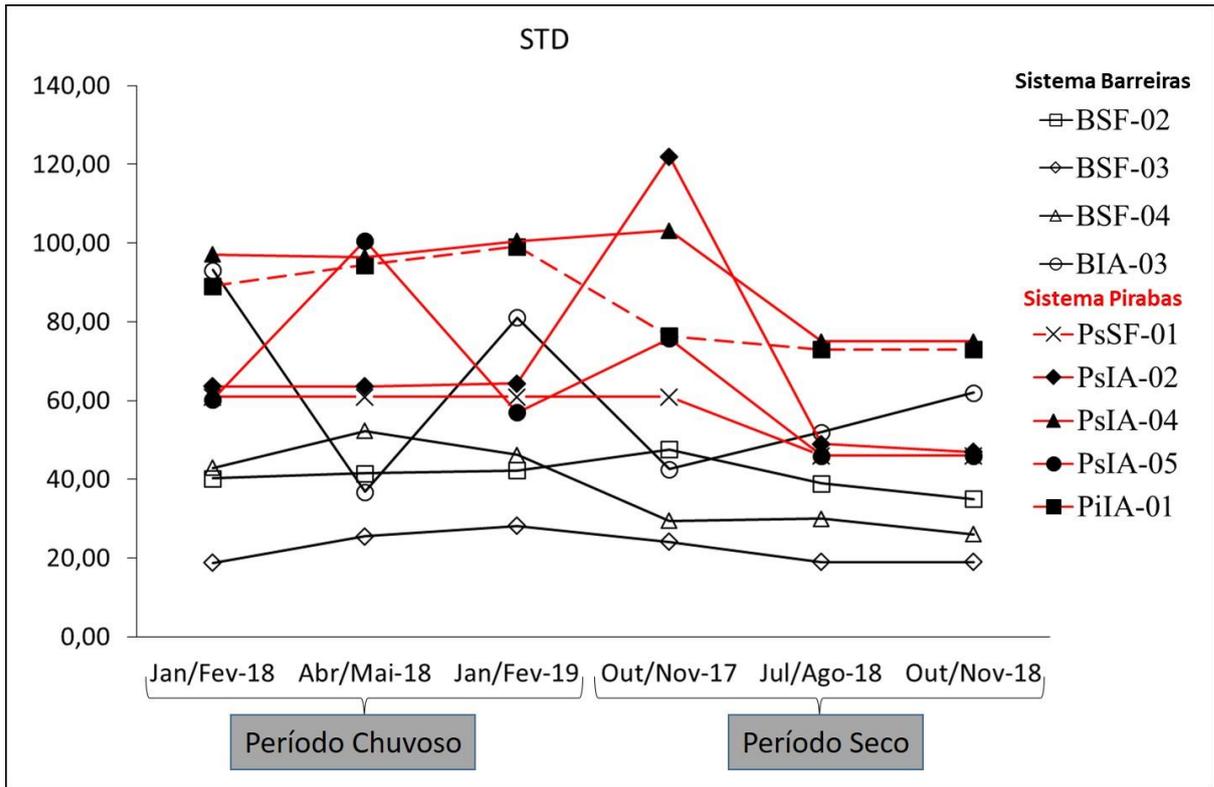


Figura 21- Valores de sólidos totais dissolvidos das águas subterrâneas do SB e SP.

### 5.2.7 Sódio

O sódio é um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas. A maior parte do sódio encontrado resulta da troca natural de íons e, as fontes de sódio na água ( $\text{Na}^+$ ) podem ser diversas, como a halita ( $\text{NaCl}$ ), spray marítimos, assim como alguns silicatos, tal como o plagioclásio (Hounslow, 1995). O sódio é prontamente lixiviado das rochas e tende a permanecer em solução, pois tem solubilidade elevada e difícil precipitação da maioria dos compostos químicos em solução. Além disso, o sódio pode ser tomado em solução se a água de transporte entrar em contato com esgoto ou resíduos industriais. A concentração de sódio não é especialmente importante na água para usos domésticos, no entanto quanto mais mineralizada a água, mais distintivo é seu sabor (Mazor, 2004).

A concentração de sódio varia, em geral, entre 0,1 mg/L a 100 mg/L nas águas subterrâneas. No SP a concentração de sódio está entre 2,34 mg/L e 7,29 mg/L, com a média do período chuvoso de 4,30 mg/L e no período seco de 4,31 mg/L. Já o SB a variação foi de 1,78 mg/L a 22,15 mg/L, e as médias 6,0 mg/L e 6,33 mg/L no período chuvoso e seco respectivamente. Os valores de sódio da amostra BIA-03 (Figura 22) estão com um comportamento anômalo, provavelmente devido a ação antrópica, causado pela falha do sistema de isolamento do poço, pelo mal posicionamento de fossas sépticas que contaminam a

água. Para as demais amostras, o íon apresenta um comportamento linear ao longo do tempo, e não distintivo entre os aquíferos Barreiras e Pirabas.

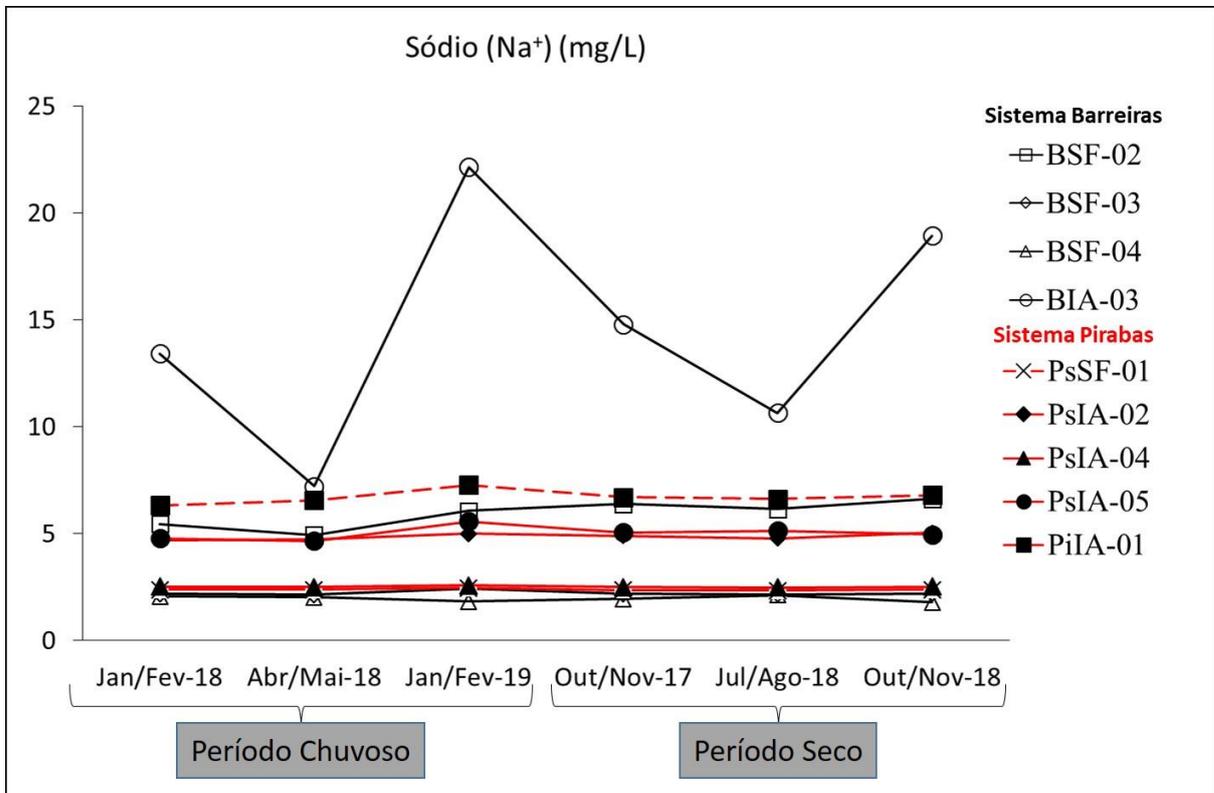


Figura 22- Valores de sódio das águas subterrâneas do SB e SP.

### 5.2.8 Cálcio

O cálcio é um dos cátions mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas, ele pode ser lixiviado da maioria rochas, mas calcário e dolomita fornecem a maior contribuição para do íon dissolvido na água, sendo que a solubilidade do íon aumenta na presença de sais de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . O cálcio é uma das principais causas de dureza e forma incrustações em utensílios, caldeiras e tubos. No corpo humano o cálcio tem a função de manter os ossos saudáveis, além de atuar no mecanismo de coagulação do sangue e controlar os impulsos nervosos e contrações musculares, fraqueza, sede, desidratação, enjoo e cálculos renais. É benéfico na agricultura sendo essencial para o crescimento dos vegetais e sua abundancia em aguas para a irrigação tende a favorecer a redução dos perigos da alta concentração de sódio nos solos.

As aguas subterrâneas apresentam, geralmente, teores de cálcio que variam entre 10 mg/L e 100 mg/L. Nas águas do SB as concentrações ficaram entre 0 e 5 mg/L como pode ser

observado na Figura 23. Já no SP as concentrações foram mais elevadas do que às aquelas encontradas no SB, o valor mínimo encontrado é de 12,26 mg/L e o máximo 26,93 mg/L.

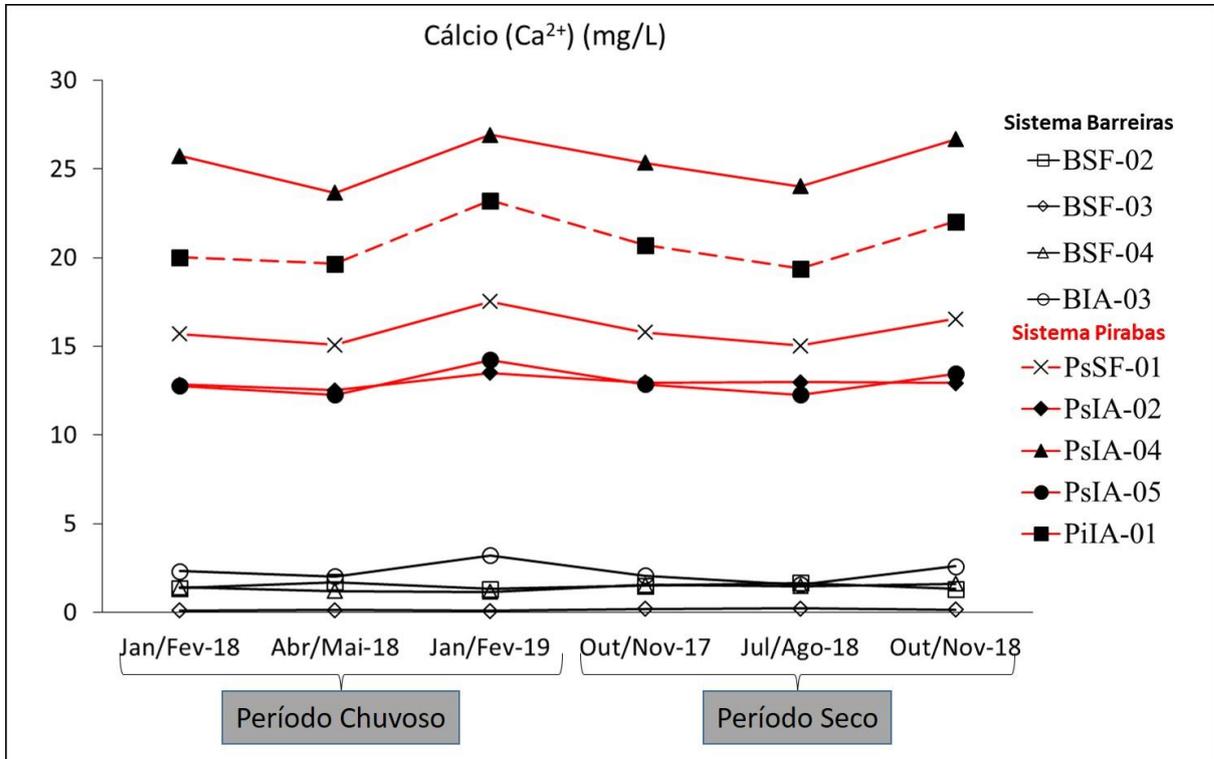


Figura 23- Valores de cálcio para as amostras de água subterrânea do SB e SP.

### 5.2.9 Potássio

O potássio e o sódio pertencem ao mesmo grupo dos metais alcalinos, no entanto o comportamento no processo de solubilização é diferente. O potássio ocorre em pequenas quantidades ou quase ausente em águas subterrâneas, devido à sua intensa participação nos processos de troca iônica, à sua facilidade em ser adsorvido pelos minerais de argila e ao consumo dos seus sais pelos vegetais, sendo largamente utilizados em fertilizantes. (Feitosa *et al.* 2008). Para os seres humanos, o potássio serve para regular os batimentos cardíacos, controlar os impulsos nervosos e contrações musculares. Sua carência pode provocar fadiga, baixa taxa de açúcar no sangue e insônia.

Nas águas naturais a concentração de potássio é geralmente 10 vezes menor que a concentração de sódio. Os teores de potássio nas águas subterrâneas do SB e SP ficaram abaixo de 2 mg/L, em sua maioria compreendida na faixa de 1,2 mg/L a 1,8 mg/L, como se pode observar na Figura 24.

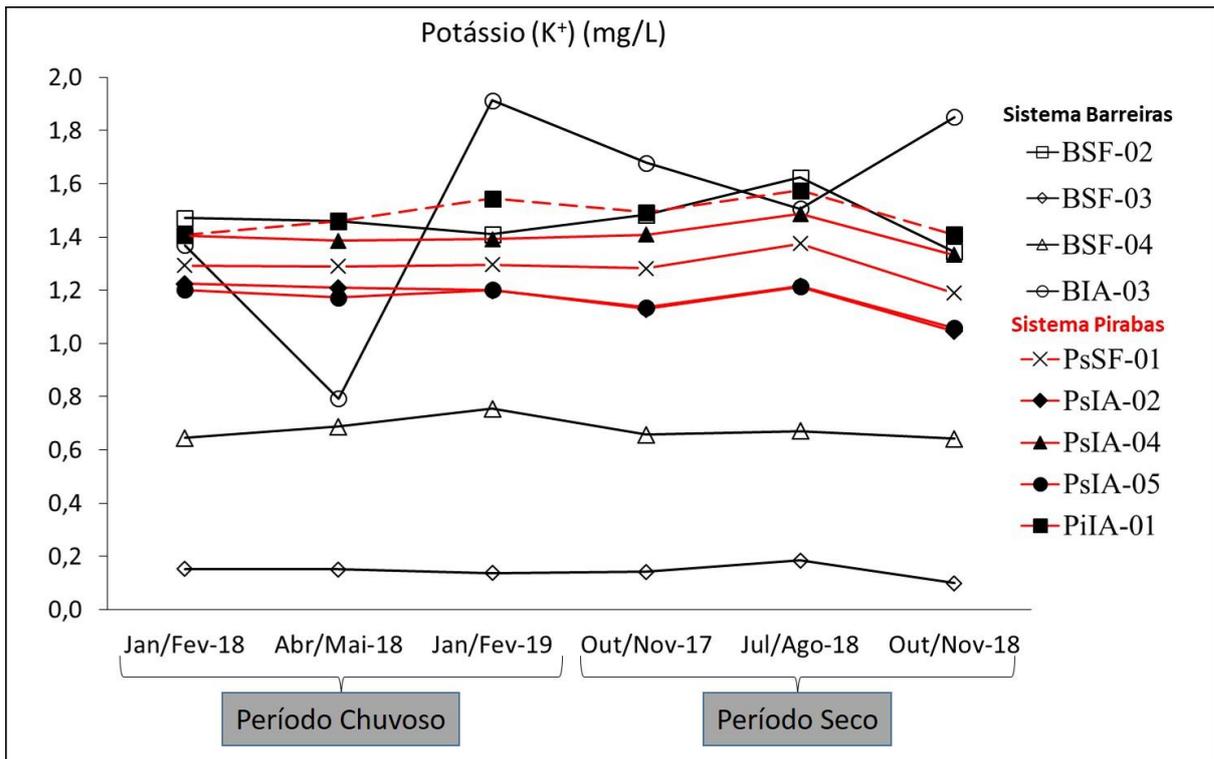


Figura 24- Valores de potássio das águas subterrâneas do SB e SP.

### 5.2.10 Magnésio

O magnésio apresenta propriedades semelhantes ao íon cálcio, no entanto acaba sendo mais solúvel e difícil de precipitar, e quando ocorre é preferencialmente em forma de bicarbonato. As águas do mar são enriquecidas nesse íon devido a sua tendência de permanecer em solução. Alguns exemplos de minerais que podem fornecer  $Mg^{+2}$  são biotita, granada, hornblenda, clorita, etc. Junto com o cálcio, o íon magnésio dá um gosto salobro às águas e provocam o aumento da dureza das mesmas.

Nos seres humanos o magnésio tem a função de converter o açúcar em energia, sendo necessário para o equilíbrio de nervos e músculos. A deficiência em magnésio causa nervosismo e tremores, enquanto que o excesso pode provocar distúrbios intestinais, sendo um dos principais princípios ativos de medicamentos laxativos. Para a agricultura, se estiver dentro dos limites de tolerância é considerado benéfico, por ser um dos principais componentes da clorofila. Na Figura 25 são mostrados os valores de magnésio para as águas do SB e SP, os teores ficam dentro do intervalo de 0 a 4 mg/L, sendo que as concentrações do SB ficam entre 0,34 mg/L a 0,99 mg/L, enquanto que as do SP ficam entre 1,49 mg/L a 3,81 mg/L.

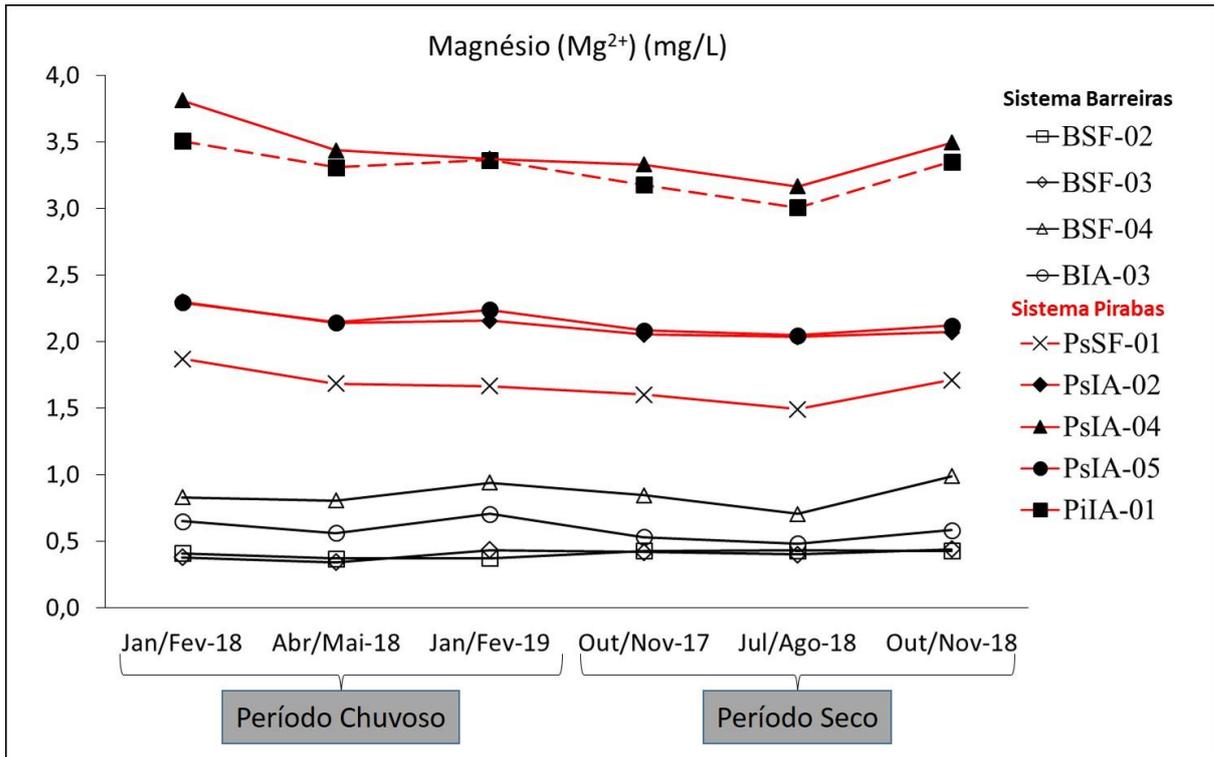


Figura 25- Valores de magnésio das águas subterrâneas do SB e SP.

### 5.2.11 Estrôncio

O estrôncio é encontrado na natureza sob a forma de carbonatos e sulfatos como a estroncianita ( $\text{SrCO}_3$ ) e Celestina ( $\text{SrSO}_4$ ). Tem um comportamento similar ao do cálcio, no entanto seus sais são menos solúveis. Os valores são apresentados em ppb (Figura 26), devido as concentrações muito baixas, nota-se o contraste entre os aquíferos, devido a geologia de cada um, sendo Aquífero Barreiras mais empobrecido com concentrações variando de 6,89 mg/L a 18,30 mg/L e média de 11,7 mg/L no período de amostragem, já no Aquífero Pirabas é mais enriquecido com valores de 42,51 mg/L a 146,33 mg/L com média de 81,50 mg/L e 84,67 mg/L nos períodos chuvoso e seco respectivamente.

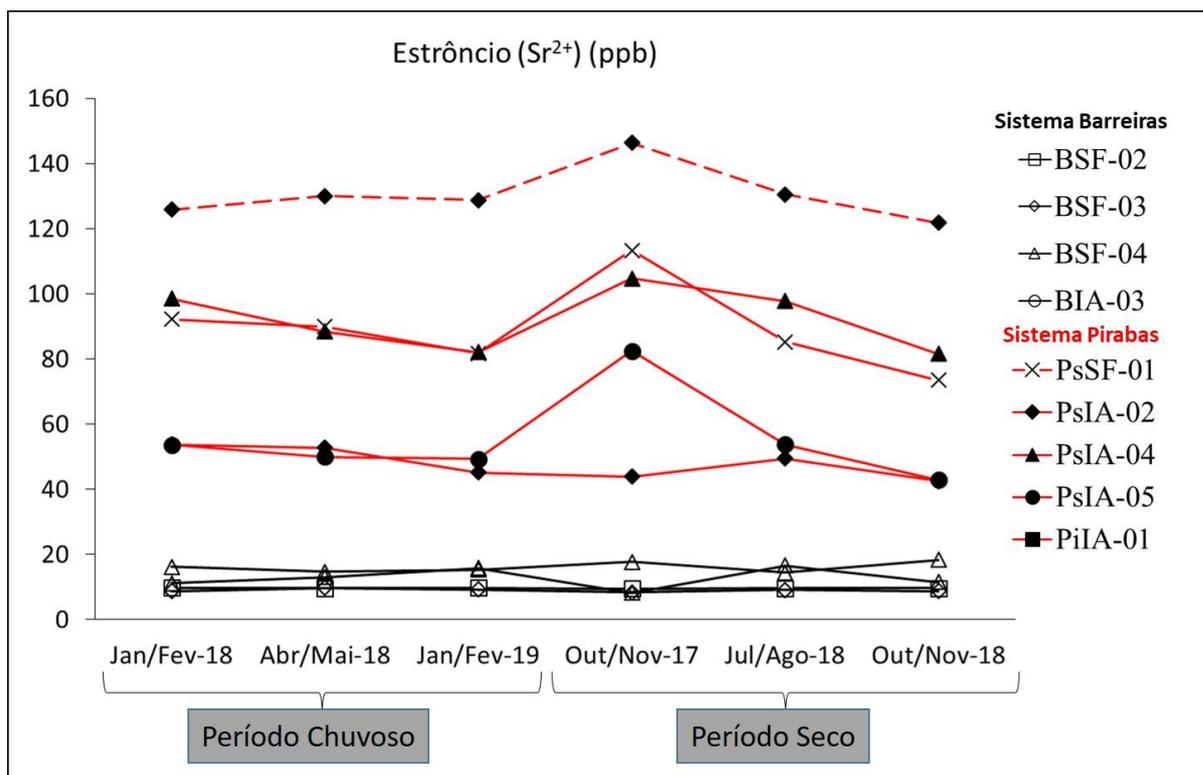


Figura 26- Valores de Sr<sup>2+</sup> para os Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas, em ppb, determinados no ICP-MS *Icap-Q*.

### 5.2.12 Cloreto

O cloreto é um íon muito estável em solução, e por isso dificilmente ele precipita, não oxida e nem reduz em águas naturais. A concentração do íon só tende a aumentar com o tempo, na direção do fluxo, devido ao seu caráter lento e gradativo durante o percurso pelo substrato. Embora o cloreto seja dissolvido em fontes de rochas e/ou solo, sua presença pode indicar contaminação por efluentes industriais bem como esgoto humano e animal, sendo um bom indicador de poluição para aterros sanitários e lixões. Adicionalmente, o cloreto pode combinar com sódio para produzir um sabor salgado.

As águas subterrâneas geralmente possuem conteúdos de cloreto inferiores a 100 mg/L. Como mostrado na Figura 27, no caso do SB os teores situam-se entre 3,18 mg/L e 18,66 mg/L com média de 6,57 mg/L no período chuvoso e de 6,73 mg/L no período seco; já no SP os teores ficam entre 3,71 mg/L a 5,76 mg/L e a média no período chuvoso é de 4,59 mg/L e no período seco é 4,47 mg/L.

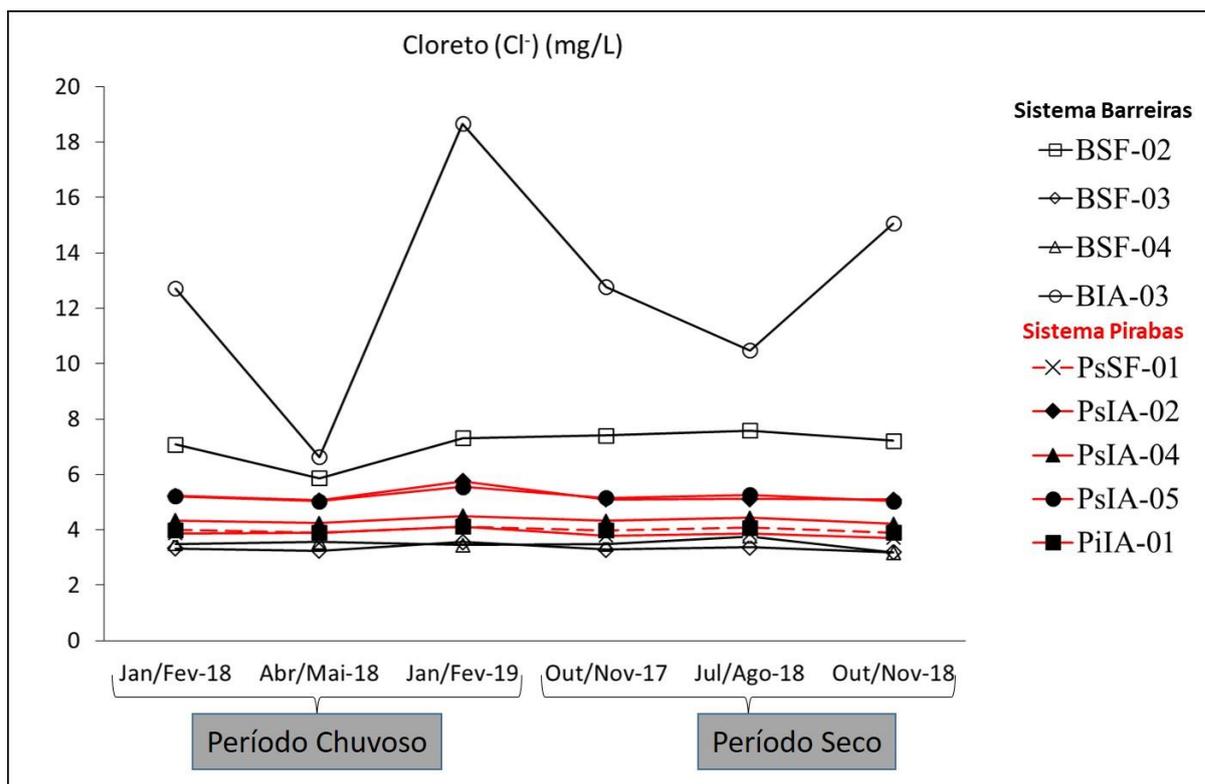


Figura 27- Valores de cloreto das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Barreiras e Pirabas (Superior e Inferior).

### 5.2.13 Nitrato

O nitrato é muito solúvel e dificilmente precipita. Em meios redutores tem a tendência de ser estável. Quando inserido de forma natural, o nitrato ocorre em geral em pequenas concentrações, representando o estágio final de oxidação da matéria orgânica. O nitrato pode ser lixiviado de algumas rochas pela água, mas restos de plantas, animais excrementos, resíduos de esgoto e nitrato inorgânico, fertilizantes são provavelmente os principais contribuintes do nitrato. Por isso, indica-se que em concentrações acima de 10 mg/L pode ser indicativo de contaminação antrópica proveniente de esgotos, fossas sépticas, depósitos de lixo, cemitérios, entre outros (CONAMA, 2008). O excesso desse ânion na água está associado à ocorrência da doença do bebê azul, a metaemoglobinemia infantil. Na área estudada, o nitrato variou até um valor máximo de 10,33 mg/L (Figura 28), apresentando média de 1,75 mg/L no Sistema Barreiras e de 0,47 mg/L do Sistema Pirabas.

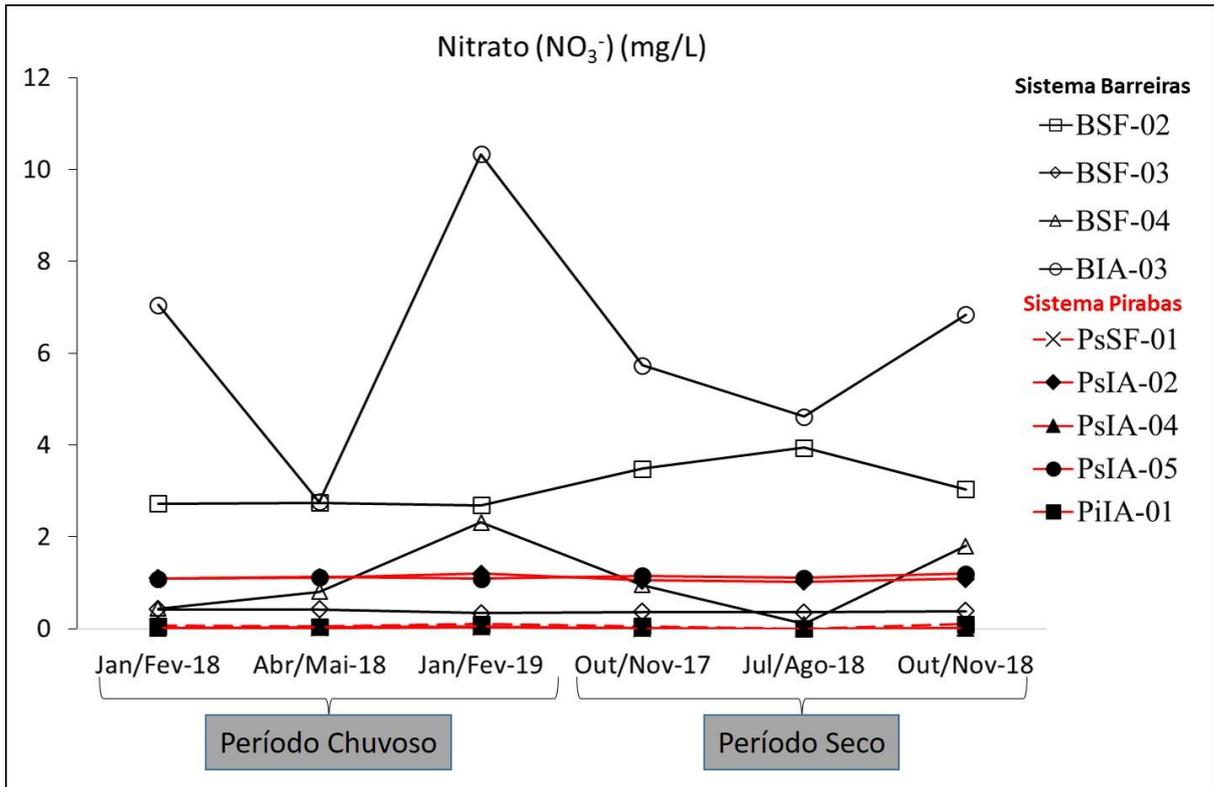


Figura 28- Valores de nitrato das águas subterrâneas do SB e SP.

### 5.2.14 Sulfato

As fontes sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) são os minerais pirita ( $\text{FeS}_2$ ), gipso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), e anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). O sulfato é dissolvido nas rochas contendo compostos de enxofre, como gesso e pirita (Hem, 1985). Sulfato, quando combinado com outros elementos, pode produzir um sabor amargo, e uma grande quantidade de sulfato pode produzir um efeito laxante em algumas pessoas. Embora altas concentrações de sulfato possam refletir as condições naturais, várias atividades industriais podem causar contaminação severa, assim como o alto conteúdo de sulfato também pode indicar poluição de esgoto. Os valores de sulfato (Figura 29) para as amostras Barreiras apresentam um valor máximo de 12,17 mg/L, com valor médio de 4,0 mg/L nos períodos seco e chuvoso. Já o sistema Pirabas, o maior valor encontrado foi de 6,62 mg/L com valor médio de 4,09 mg/L no período chuvoso e de 4,56 mg/L no período seco.

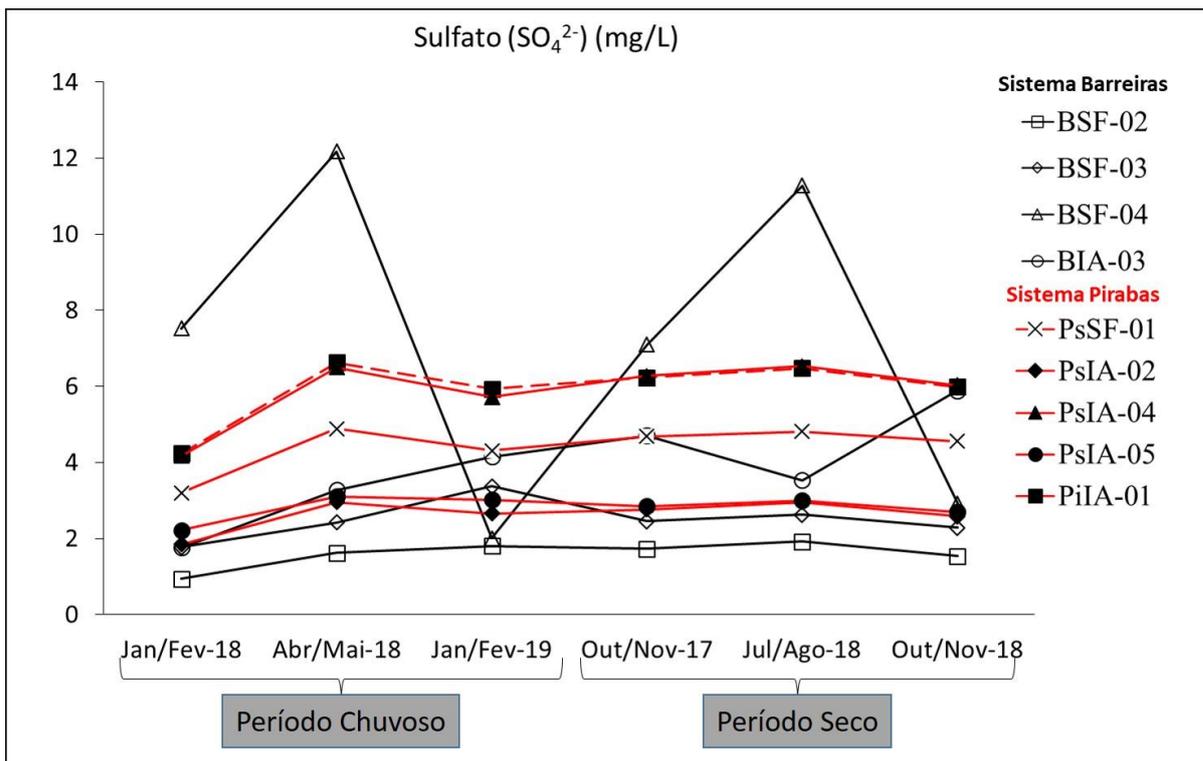


Figura 29- Valores de sulfato das águas subterrâneas do SB e SP.

### 5.2.15 Fluoreto

O íon fluoreto tem solubilidade e sofre hidrólise rapidamente. A presença do cálcio limita a concentração do flúor. O íon em baixos teores tal qual até 1,5 mg/L proporciona benefícios à saúde na prevenção de cáries dentárias de crianças em fase de crescimento. A maioria dos compostos de flúor tem baixa solubilidade; portanto, o flúor ocorre apenas em pequenas quantidades em água natural. O flúor na água potável, é produto do tratamento, usado para reduzir a formação de cárie dental. No entanto o excesso pode também causar manchas nos dentes sob certas condições além de estar associado à formação de calcificação de ligamentos.

Como observa-se na Figura 30, os valores variaram pouco, sendo o Sistema Barreiras o mais empobrecido no íon fluoreto com valor máximo de 0,02 mg/L e média de 0,01 mg/L no período seco, enquanto que no Sistema Pirabas o valor máximo chegou a 0,11 mg/L e a média de 0,07 mg/L tanto no período seco quanto do chuvoso. O íon fluoreto, apesar de estar presente em quantidades traço, ele foi bastante eficiente na separação dos grupos de água. Nesse sentido, nota-se que o SP, de litologia carbonática, e paleoambiente marinho, pode ter uma contribuição para a boa distinção dada em relação ao SB.

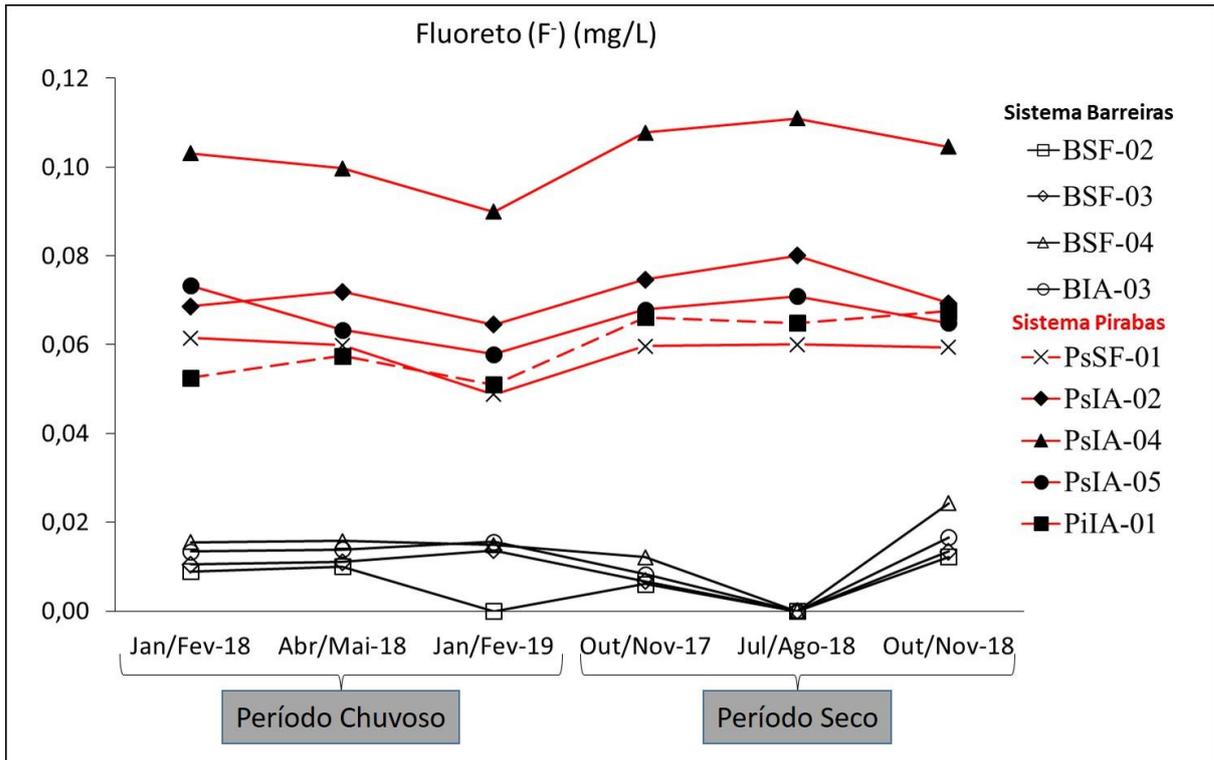


Figura 30- Valores de fluoreto das águas subterrâneas do SB e SP.

### 5.3 MODELAMEN TO GEOQUIMICO

A fim de reconhecer as diferentes assinaturas geoquímicas que as águas dos dois aquíferos em estudo apresentam, apresenta-se o diagrama de Schoeller, onde as concentrações dos cátions e dos ânions são representadas em papel semi-logarítmico, pois as linhas mostram o mesmo gradiente, além de se poder identificar ao mesmo tempo o comportamento de íons de baixa e alta concentração (Mazor, 2004). A Figura 31 apresenta os diagramas de Schoeller dos períodos chuvoso e seco.

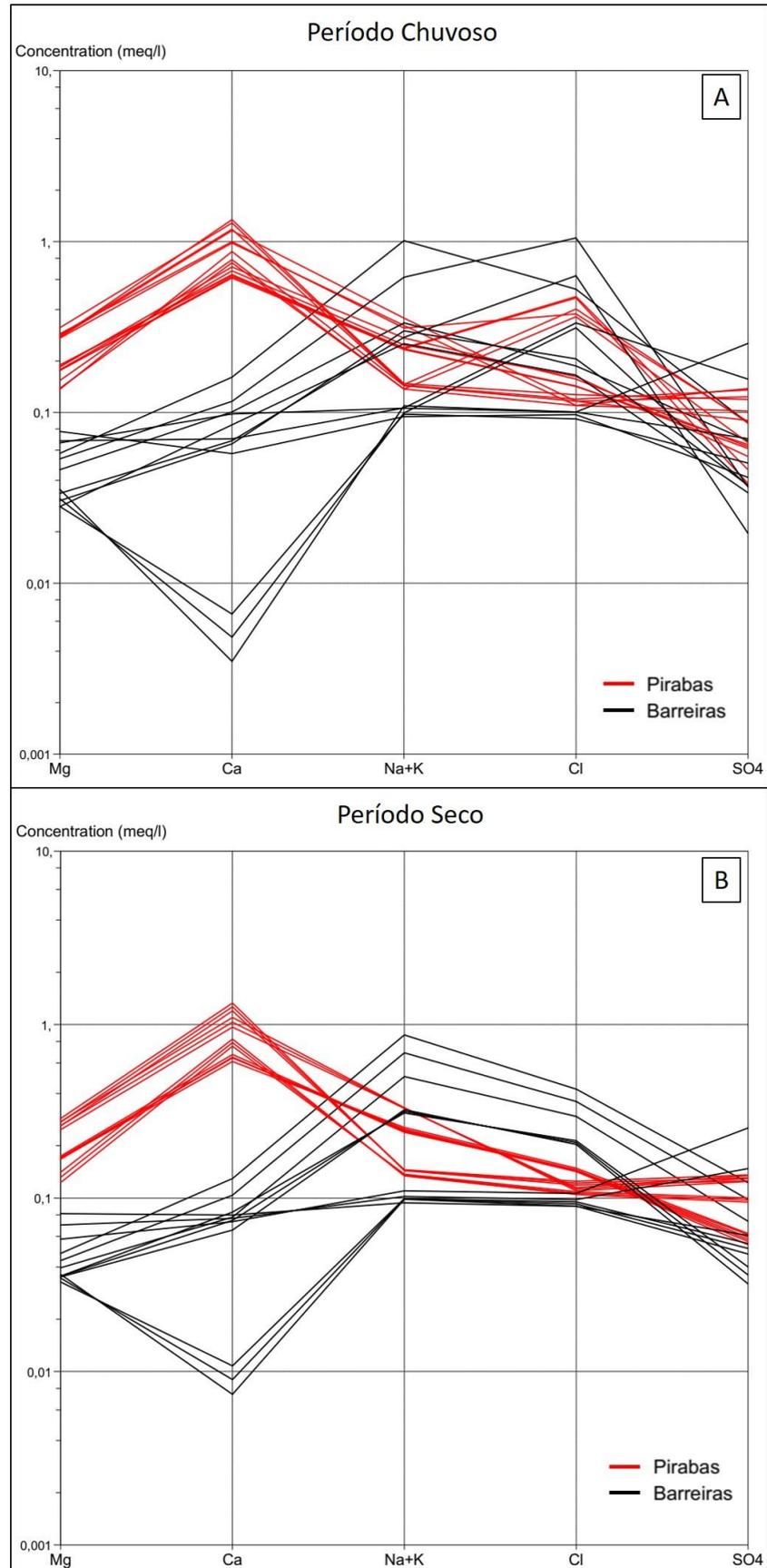


Figura 31- Diagrama de Schoeller mostrando as duas principais fácies hidroquímicas da área de estudo. Em vermelho apresenta-se a água do Sistema Aquífero Pirabas e, em preto, a água do Sistema Aquífero Barreiras. (A) Período Chuvoso (B) Período Seco.

Em trabalhos anteriores, foi feito o modelamento geoquímico, para avaliar as possíveis misturas, entre os Sistemas Aquíferos em estudo, bem como quantificar a porcentagem, segundo o cálculo que o próprio software *AquaChem* dispõe, a partir da mistura de duas ‘amostras tipo’ de cada fácies geoquímica. Dessa forma, tomou-se a amostra de água PsIA-04 jan/fev 2019 (campanha VI), como representativa do Sistema Pirabas, e a amostra BIA-03 jan/fev 2019 (campanha VI) representativa do Sistema Barreiras, em sequência, aplica-se a ferramenta *mix samples* do software citado anteriormente, e identificou-se um total de 10% de mistura da água do Aquífero Pirabas Superior com o Aquífero Barreiras. A Tabela 5 mostra o resultado deste modelamento geoquímico e a Figura 32 mostra o diagrama de Schoeller desta modelagem.

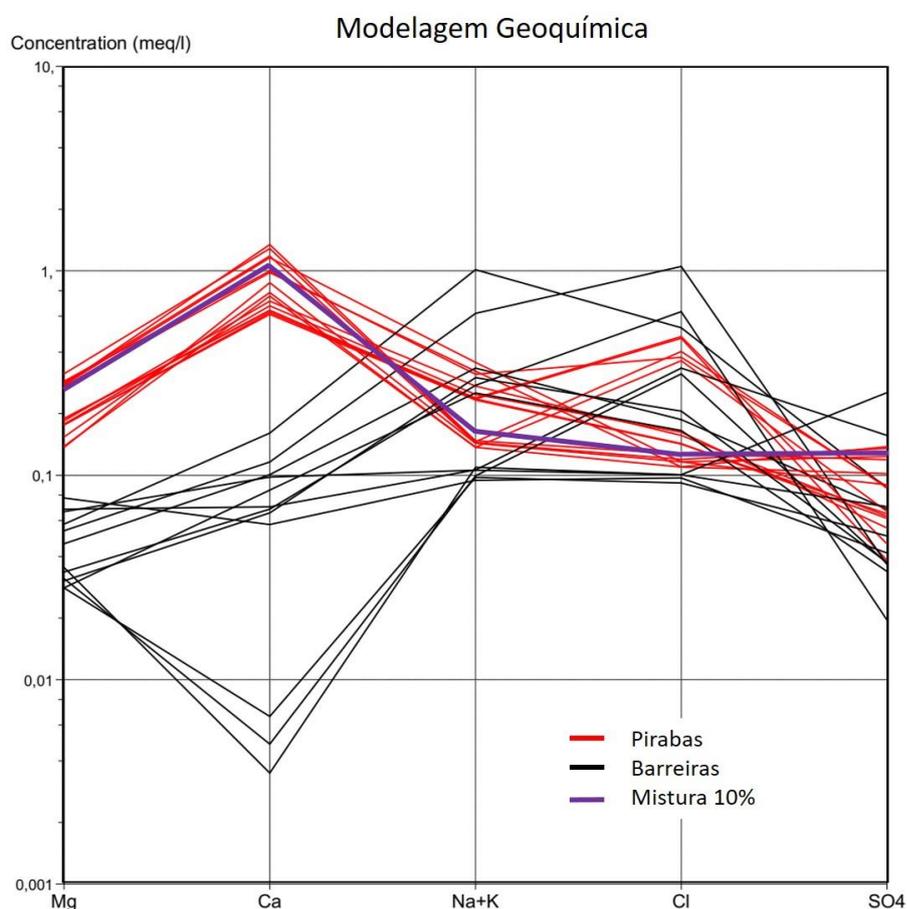


Figura 32- Modelamento hidrogeoquímico em que 10% do Sistema Aquífero Pirabas Superior se mistura com 90% do Sistema Barreiras.

Tabela 5- Dados hidroquímicos das amostras de água subterrânea utilizadas na modelagem dos valores obtidos para a mistura, em mg/L.

Amostra	Mg	Ca	Na	K	Cl	SO <sub>4</sub>
Barreiras	0,70	3,22	22,15	1,91	18,66	4,15
Pirabas	3,37	26,93	2,57	1,39	4,50	5,72
Mistura 10%	0,97	5,59	20,19	1,86	17,24	4,31

#### 5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística de dados é uma ótima ferramenta para demonstrar variações dentro entre os aquíferos através da sazonalidade. Existem três diferentes tipos de correlação nos sistemas aquosos, sendo eles: (i) uma forte correlação entre íons de mesma carga, porém número de valência diferente; (ii) uma forte associação química entre íons de cargas opostas, mas número de valência igual; (iii) uma baixa correlação entre íons de mesma carga e número de valência igual (Rao *et al.* 1997 *apud* Paranhos, 2010). A seguir são apresentadas as matrizes de correlação e seus respectivos coeficientes, para os dois aquíferos em estudo, na Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6- Matriz de correlação dos principais parâmetros hidroquímicos do Sistema Aquífero Barreiras.

		Matriz de Correlação do Aquífero Barreiras									
	Fe	Si	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Fe	1,00										
Si	0,22	1,00									
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,11	-0,04	1,00								
Na <sup>+</sup>	-0,09	-0,29	0,09	1,00							
K <sup>+</sup>	-0,09	-0,35	0,04	<b>0,78</b>	1,00						
Mg <sup>2+</sup>	<b>0,53</b>	0,14	-0,35	-0,03	-0,02	1,00					
Ca <sup>2+</sup>	0,20	-0,22	0,01	0,79	<b>0,84</b>	0,38	1,00				
F <sup>-</sup>	0,15	-0,15	-0,23	0,08	-0,12	<b>0,56</b>	0,19	1,00			
Cl <sup>-</sup>	0,38	-0,31	<b>0,53</b>	<b>0,63</b>	<b>0,53</b>	-0,01	<b>0,54</b>	0,10	1,00		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,05	-0,33	0,14	<b>0,96</b>	<b>0,84</b>	0,06	<b>0,84</b>	0,11	<b>0,67</b>	1,00	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0,54</b>	0,35	-0,41	-0,06	-0,10	<b>0,53</b>	0,17	0,09	-0,19	-0,16	1,00

A partir dos diagramas de correlação, pode-se inferir a origem do sulfato em cada aquífero. O sulfato é proveniente da oxidação de minerais sulfetados presentes na rocha e, no Sistema Barreiras o sulfato tem uma boa correlação com o ferro e magnésio, indicando que haja a oxidação de sulfetos. Já no Aquífero Pirabas, o íon sulfato não tem correlação alguma com o ferro, no entanto apresenta ótima correlação com os íons potássio e cálcio, seguido do magnésio, sugerindo que o íon sulfato possa ser resultado da dissolução da gipsita.

Outro tipo de relação diferencial é quanto o que mostra o coeficiente de correlação do Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>, no SB a correlação é de 63%, já no SP é de 1%, indicando que o primeiro tem influência direta da água meteórica de recarga (chuva). Além deste tipo de contribuição, o íon nitrato tem ótima correlação com o Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> e o próprio Na<sup>+</sup> evidenciando o *input* de fontes antropogênicas, tal qual fossas sépticas.

A Formação Pirabas possui rochas carbonáticas parcialmente dolomitizadas, dessa forma, a água do Sistema Aquífero Pirabas mostra uma forte contribuição de cálcio oriundo da

dissolução da calcita, dada pela relação dos íons cálcio e magnésio, devido à dissolução de dolomita, indicada pela ótima correlação positiva dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ .

Tabela 7- Matriz de correlação dos principais parâmetros hidroquímicos do Sistema Aquífero Pirabas.

Matriz de Correlação do Aquífero Pirabas											
	Fe	Si	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{F}^-$	Cl	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Fe	1,00										
Si	0,27	1,00									
$\text{HCO}_3^-$	0,01	0,23	1,00								
$\text{Na}^+$	-0,31	<b>-0,53</b>	0,02	1,00							
$\text{K}^+$	-0,08	0,27	-0,01	0,10	1,00						
$\text{Mg}^{2+}$	-0,22	0,06	-0,12	0,23	<b>0,68</b>	1,00					
$\text{Ca}^{2+}$	-0,05	0,44	-0,05	-0,20	<b>0,76</b>	<b>0,84</b>	1,00				
$\text{F}^-$	0,00	0,23	-0,11	-0,25	0,09	0,55	<b>0,50</b>	1,00			
Cl	-0,24	-0,46	-0,08	0,01	-0,11	0,08	-0,13	0,07	1,00		
$\text{NO}_3^-$	0,01	<b>-0,52</b>	-0,06	0,35	<b>-0,79</b>	-0,44	<b>-0,76</b>	-0,05	0,18	1,00	
$\text{SO}_4^{2-}$	0,00	<b>0,51</b>	0,02	-0,08	<b>0,85</b>	<b>0,63</b>	<b>0,82</b>	0,21	-0,47	<b>-0,84</b>	1,00

## 5.5 ELEMENTOS ANALISADOS NO ICAP-Q

Além dos parâmetros anteriormente citados, foram analisados os elementos constituintes menores ou traços, tais quais alumínio, cromo, níquel, zinco, arsênio, selênio, rubídio, estrôncio, cádmio, antimônio, bário e chumbo, com a finalidade de avaliar a qualidade das águas do SB e SP (Tabela 8). Os metais que podem apresentar caráter tóxico e cumulativo à saúde humana, não foram detectados em níveis significativos. Os constituintes iônicos considerados como tóxicos e carcinógenos como por exemplo o cádmio, arsênio, bário, entre outros, podem produzir doenças se houver uma ingestão de água com excesso destas substâncias.

O alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante da crosta, sua concentração nas águas naturais, com pH entre 6 e 9, é bastante baixa, os principais danos para a saúde humana pelo excesso desse elemento são neurológicos, como a perda de memória, além de provocar depósitos de flocos de hidróxido de alumínio em sistemas de distribuição e acentuar a coloração do ferro. O alumínio apresenta as maiores concentrações no aquífero Barreiras, provavelmente devido a litologia da Formação Barreiras, que além das rochas siliciclásticas, conta com a presença de paleossolos em sua sequência, ou seja, o próprio arcabouço litológico é a fonte para esse elemento. Já no aquífero Pirabas, as concentrações são praticamente zero.

O Cromo (Cr) é um metal raro na crosta terrestre, e é geralmente associado ao ferro e ao chumbo, além de poder substituir o alumínio em minerais como o berilo e o coríndon. A ocorrência nas águas é rara e suas concentrações em água doce são muito baixas, normalmente

inferiores a 1 ppb, concordantemente, tal elemento não foi identificado nas águas dos Sistemas Barreiras e Pirabas.

O zinco (Zn) é encontrado em diversos minerais, como por exemplo Blenda (ZnS). Entre os metais pesados, este é o mais solúvel e os seus sais são altamente persistentes na água e, no caso das amostras analisadas neste trabalho, as maiores concentrações foram encontradas no aquífero Barreiras (BSF-04), cujo comportamento geoquímico indica que se comporta de maneira confinado, e também é o mais susceptível a presença de sulfetos. O Antimônio (Sb) encontra-se sempre associado a outros elementos, sendo praticamente constante a presença de enxofre. Seu mineral mais importante é a antimônia ( $Sb_2S_3$ ). Sua presença nas águas subterrâneas é tóxica para o homem, podendo causar danos ao músculo do fígado e do coração, de acordo com a análise das amostras, não há antimônio nos aquíferos Barreiras e Pirabas.

O arsênio (As), ocorre na natureza em quantidades ínfimas, e está presente na matéria orgânica, em quase todos os sulfetos metálicos e encontra-se ainda dissolvido nas águas naturais. As fontes naturais de As são principalmente jazidas de metais, já as fontes antrópicas podem variar de inseticidas, herbicidas e resíduos industriais à base de As. Por esse motivo ele é muito perigoso à saúde pública, já que com uma ingestão de apenas 100 mg pode-se envenenar seriamente o organismo humano. O As é carcinógeno, sendo seu limite de aceitação de 0,05 mg/L. Nos aquíferos em estudo, que são largamente utilizados para o abastecimento público, não foi encontrado indícios desse contaminante.

As principais fontes de bário (Ba) são os minerais Whiterita ( $BaCO_3$ ) e Barita ( $BaSO_4$ ). Dissolve-se em água gerando o hidróxido de  $Ba(OH)_2$ , de forte ação alcalina. O excesso de Ba causa bloqueio nervoso e/ou aumento da pressão sanguínea por vasoconstrição. A partir das análises feitas, nota-se que o Aquífero Pirabas apresenta maiores concentrações desse elemento, provavelmente pela afinidade geoquímica do Ba com carbonatos, tal qual a Whiterita. O chumbo tem tolerância para o consumo humano até o limite de 0,5 mg/L (CONAMA, 2008). Teores acima deste valor podem provocar uma intoxicação variável em função da quantidade acumulada no organismo e podem causar danos cerebrais ou levar à morte em casos extremos. Nos aquíferos em estudo não há quantidades significativas deste elemento, sendo que a maioria das concentrações é zero.

O Selênio (Se) é muito raro na natureza e seu comportamento químico é semelhante ao do enxofre. Está presente nas rochas da crosta terrestre, geralmente acompanhando sulfetos. Trata-se de um elemento tóxico para o homem e animais em teores acima de 0,01 mg/L. O seu excesso provoca o aumento de incidência de cárie dentária, atrofia muscular irreversível e é carcinógeno.

Tabela 8- Tabela com os dados de concentração (em ppb) dos constituintes menores, dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas. As leituras foram feitas no ICP-MS *Icap-Q*.

AMOSTRAS	DATA	Al ppb	Cr ppb	Ni ppb	Zn ppb	As ppb	Se ppb	Rb ppb	Sr ppb	Cd ppb	Sb ppb	Ba ppb	Pb ppb
<b>PERÍODO CHUVOSO</b>													
BSF-02	Jan/Fev-18	292,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,82	0,00	0,00	1,78	0,00
	Abr/Mai-18	223,31	0,00	0,08	2,15	0,13	2,08	0,00	9,65	0,00	0,00	3,81	0,10
	Jan/Fev-19	154,43	0,00	0,00	2,57	0,00	0,00	0,00	9,74	0,00	0,00	2,42	0,00
BSF-03	Jan/Fev-18	102,16	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	8,78	0,00	0,00	2,20	0,00
	Abr/Mai-18	170,35	0,00	0,42	1,96	0,11	1,98	0,00	9,79	0,00	0,00	3,87	0,08
	Jan/Fev-19	238,54	0,00	0,00	0,67	0,00	0,00	0,00	9,28	0,00	0,00	1,53	0,00
BSF-04	Jan/Fev-18	127,97	0,00	3,04	75,44	0,00	0,00	0,00	16,22	0,00	0,00	8,42	0,00
	Abr/Mai-18	154,78	0,00	3,00	36,45	0,29	1,51	0,00	14,69	0,00	0,00	8,59	1,41
	Jan/Fev-19	181,60	0,00	0,48	39,94	0,00	0,00	0,00	15,34	0,00	0,00	9,26	2,34
BIA-03	Jan/Fev-18	298,66	0,00	0,00	2,64	0,00	0,00	0,00	11,15	0,00	0,00	2,81	0,00
	Abr/Mai-18	486,43	0,00	0,17	1,05	0,09	1,96	0,00	13,00	0,00	0,00	5,63	0,00
	Jan/Fev-19	674,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,83	0,00	0,00	3,82	0,88
PSF-01	Jan/Fev-18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	92,21	0,00	0,00	28,78	0,00
	Abr/Mai-18	0,00	0,00	0,23	3,59	0,18	2,48	0,00	89,97	0,00	0,00	26,64	0,00
	Jan/Fev-19	0,00	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	81,76	0,00	0,00	36,01	0,00
PIA-01	Jan/Fev-18	0,00	0,00	0,24	1,43	0,00	0,00	0,00	125,85	0,00	0,00	23,26	0,00
	Abr/Mai-18	0,92	0,00	1,07	3,30	0,21	2,90	0,00	130,04	0,00	0,00	23,93	0,00
	Jan/Fev-19	1,84	0,00	0,00	2,25	0,00	0,00	0,00	128,84	0,00	0,00	28,04	0,00
PIA-02	Jan/Fev-18	2,50	0,00	0,00	0,74	0,00	0,00	0,00	53,77	0,00	0,00	17,50	0,00
	Abr/Mai-18	1,25	0,00	0,72	1,71	0,21	2,54	0,00	52,79	0,00	0,00	18,50	0,00
	Jan/Fev-19	0,00	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	45,22	0,00	0,00	19,34	0,00
PIA-04	Jan/Fev-18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	98,49	0,00	0,00	25,55	0,00
	Abr/Mai-18	0,00	0,00	0,42	1,47	0,16	3,00	0,00	88,41	0,00	0,00	27,67	0,00
	Jan/Fev-19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	82,11	0,00	0,00	30,58	0,00
PIA-05	Jan/Fev-18	2,56	0,00	0,00	0,79	0,00	0,00	0,00	53,67	0,00	0,00	17,17	0,00
	Abr/Mai-18	1,28	0,00	0,50	2,21	0,17	2,76	0,00	49,95	0,00	0,00	13,11	0,00
	Jan/Fev-19	0,00	0,00	0,00	2,25	0,00	0,00	0,00	49,38	0,00	0,00	17,15	0,00
<b>PERÍODO SECO</b>													
BSF-02	Out/Nov-17	270,96	0,00	0,00	4,15	0,00	0,19	0,00	9,48	0,00	0,00	14,09	0,00
	Jul/Ago-18	302,52	0,00	0,00	2,51	0,00	0,00	0,00	9,69	0,00	0,00	2,80	0,29
	Out/Nov-18	334,07	0,00	0,00	1,67	0,00	0,00	0,00	9,59	0,00	0,00	1,66	0,00
BSF-03	Out/Nov-17	50,67	0,00	0,00	4,05	0,00	0,26	0,00	8,41	0,00	0,00	9,57	0,00
	Jul/Ago-18	68,84	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00	0,00	9,15	0,00	0,00	3,02	0,00
	Out/Nov-18	87,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,78	0,00	0,00	1,59	0,00
BSF-04	Out/Nov-17	0,53	0,00	0,08	22,09	0,00	0,08	0,00	17,70	0,00	0,00	27,35	0,00
	Jul/Ago-18	47,97	0,00	1,58	21,86	0,00	0,00	0,00	14,45	0,00	0,00	10,74	0,00
	Out/Nov-18	95,42	0,00	0,23	45,00	0,00	0,00	0,00	18,30	0,00	0,00	14,57	2,31
BIA-03	Out/Nov-17	40,19	0,00	0,00	1,19	0,00	0,06	0,00	8,20	0,00	0,00	10,20	0,00
	Jul/Ago-18	156,64	0,00	0,00	1,09	0,00	0,00	0,00	16,55	0,00	0,00	5,21	0,96
	Out/Nov-18	273,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,50	0,00	0,00	3,12	0,35
PSF-01	Out/Nov-17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	113,32	0,00	0,00	39,17	0,00
	Jul/Ago-18	0,00	0,00	0,00	3,75	0,00	0,00	0,00	85,25	0,00	0,00	40,91	8,02
	Out/Nov-18	0,00	0,00	0,00	0,57	0,00	0,00	0,00	73,45	0,00	0,00	29,88	0,00
PIA-01	Out/Nov-17	5,28	0,00	0,00	1,57	0,00	0,26	0,00	146,33	0,00	0,00	37,36	0,00
	Jul/Ago-18	2,87	0,00	0,00	2,12	0,00	0,00	0,00	130,61	0,00	0,00	28,81	0,00
	Out/Nov-18	0,47	0,00	0,00	2,19	0,00	0,00	0,00	121,81	0,00	0,00	27,63	0,00
PIA-02	Out/Nov-17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	43,88	0,00	0,00	24,12	0,00
	Jul/Ago-18	0,32	0,00	0,00	0,83	0,00	0,00	0,00	49,43	0,00	0,00	19,92	0,00
	Out/Nov-18	0,64	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	42,51	0,00	0,00	18,47	0,00
PIA-04	Out/Nov-17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	104,79	0,00	0,00	25,72	0,00
	Jul/Ago-18	0,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	97,77	0,00	0,00	33,87	0,00
	Out/Nov-18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	81,56	0,00	0,00	29,25	0,00
PIA-05	Out/Nov-17	5,50	0,00	0,08	5,74	0,00	0,04	0,00	82,55	0,00	0,00	37,33	0,00
	Jul/Ago-18	3,55	0,00	0,00	2,93	0,00	0,00	0,00	53,82	0,00	0,00	21,14	0,00
	Out/Nov-18	1,60	0,00	0,00	1,25	0,00	0,00	0,00	42,93	0,00	0,00	18,78	0,00

## 5.6 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

O ciclo hidrológico (Figura 33) é bem conhecido em seu esboço geral: a água do oceano evapora, formando nuvens que são sopradas para o continente, onde elas gradualmente condensam e precipitam. Ao bater no chão, parte da chuva é transformada em escoamento, fluindo de volta para o oceano, parte é devolvida a atmosfera por evapotranspiração, e o resto se infiltra e se une aos reservatórios de águas subterrâneas, que vem a retornar finalmente ao oceano (Mazor, 2005).

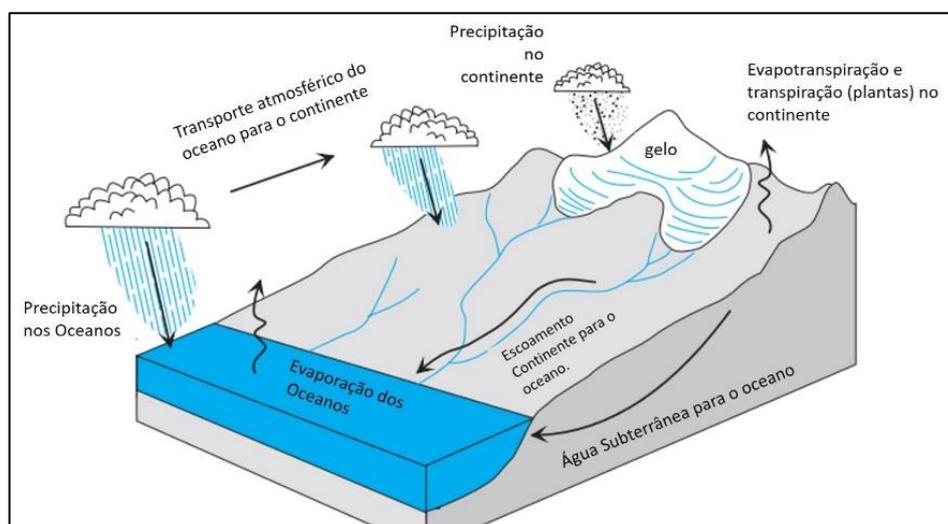


Figura 33- Ciclo Hidrológico. Fonte: (Modificado de Fitts 2002).

O estrôncio é um metal alcalino-terroso, tem quatro isótopos naturais estáveis:  $^{84}\text{Sr}$  (0,56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9,86%),  $^{87}\text{Sr}$  (7,0%) e  $^{88}\text{Sr}$  (82,58%). Apenas o  $^{87}\text{Sr}$  é radiogênico, e é produzido por decaimento do metal alcalino radioativo  $^{87}\text{Rb}$ , que tem uma meia-vida de 48.800.000 de anos. Assim, existem duas fontes de  $^{87}\text{Sr}$  em qualquer material: aquela formada durante a nucleossíntese primordial juntamente com  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  e  $^{88}\text{Sr}$ , bem como aquela formada pelo decaimento radioativo de  $^{87}\text{Rb}$ . Como o Sr tem um raio atômico similar ao do Ca, ele prontamente substitui o Ca nos minerais. Os valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  em minerais e rochas têm valores variando de cerca de 0,7 a mais de 4,0 (Faure, 1986).

A utilidade do sistema de isótopos rubídio-estrôncio resulta do fato de que diferentes minerais em um determinado ambiente geológico podem ter distintamente diferentes  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  como uma consequência de diferentes idades. O conceito importante para o rastreamento isotópico, é que o Sr derivado de qualquer mineral, através de reações de intemperismo, terá a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  muito próxima a mesma. Portanto, as diferenças em  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre as águas subterrâneas requerem: (a) diferenças na mineralogia ao longo dos caminhos de fluxo contrastantes ou (b) diferenças nas quantidades relativas de Sr retido, do mesmo conjunto de minerais (Bullen *et al.* 1996).

De certa forma, porque as águas em sistemas rasos não estão em equilíbrio químico com as rochas, não é realista esperar que as águas, ao longo de caminhos de fluxo dentro de uma unidade de mineralogia constante, devam ter uma constante  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Em vez disso, as águas que se movem ao longo de caminhos de fluxo específicos reagem lentamente com as rochas e gradualmente se aproximam do equilíbrio químico por longos períodos de tempo.

O valor médio da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  na água do mar é 0,7091 e é considerada homogênea, pois leva-se em conta o tempo de residência do Sr nos oceanos que é da ordem de  $5 \times 10^6$  (Banner, 2004). Nos rios da Amazônia, o valor da razão isotópica varia de 0,71698 a 0,75640 e, no material dissolvido esse valor é de 0,733172 pois o valor é resultado da influência tanto das rochas sedimentares pelas quais a água passa, como pela água pluvial (variando entre água do mar e calcários) (Allègre *et al.* 1996). Em relação a valores da água da chuva, em Israel a razão variou entre 0,70792 e 0,70923 (Herut *et al.* 1993), e no sudoeste da China de 0,707934 a 0,708473 (Han & Liu, 2006), entre outros trabalhos apresentados na Tabela 9. Como a água do mar exerce um papel fundamental no ciclo da água, como a principal fonte de água meteórica, entende-se que o valor de razão para cada localidade é resultado da contribuição de diversas fontes de estrôncio radiogênico, além dos oceanos, sendo estas tanto naturais como antropogênicas.

No ambiente subterrâneo não é diferente, pois a razão isotópica é o produto da mistura da composição isotópica do Sr da área onde acontece a recarga, com a composição da rocha que a água percola. Nas águas subterrâneas da Austrália, Collerson *et al.* (1988) encontraram valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variando entre 0,70446 e 0,71176. Os valores mais baixos foram interpretados como a mistura entre as águas meteóricas de recarga do aquífero australiano com rochas ígneas máficas cenozoicas. Além destes valores, a Tabela 9 apresenta outros valores de razão isotópica, para diferentes lugares e materiais geológicos.

Tabela 9- Assinatura Isotópica de diversos materiais e ambientes geológicos, segundo diversos autores.

Ambientes	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Fonte
Crosta continental superior	0,7163-0,8240	Goldstein & Jacobsen (1988)
Média das rochas dos Andes	0,70566-0,70951	Rollinson (1993)
Crosta Continental	0,7123	Banner (2004)
Carbonatos marinhos Fanerozoicos	0,707-0,709	Banner (2004)
Água do Mar Atual	0,7092	Banner (2004)
Água da chuva em áreas oceânicas	0,7092	Capo <i>et al.</i> 1992
Água da Chuva em áreas continentais	0,707463-0,713143	Herut <i>et al.</i> (1993); Négre & Roy (1998); Han & Liu (2006); Xu & Han (2009); Xu <i>et al.</i> (2009); Han <i>et al.</i> (2010)
Água da chuva na Região Metropolitana de Belém	0,705316	Oliveira Filho & Galarza (2013)
Sedimentos em Suspensão do Rio Amazonas	0,71327-0,72146	Allègre <i>et al.</i> (1996)
Sedimentos em Suspensão do Rio Negro	0,71698	Allègre <i>et al.</i> (1996)
Sedimentos em Suspensão do Rio Trombetas	0,74683	Allègre <i>et al.</i> (1996)
Rocha Formação Barreiras	0,727492	Oliveira Filho & Galarza (2013)
Rocha Formação Pirabas	0,708752	Oliveira Filho & Galarza (2013)
Macrofósseis Formação Pirabas	0,708696	Belúcio (2001)
Água do Sistema Aquífero Barreiras	0,712855	Oliveira Filho & Galarza (2013)
Água do Sistema Aquífero Pirabas	0,709755	Oliveira Filho & Galarza (2013)
Água da Chuva Região Metropolitana de Belém	0,00610	Oliveira Filho & Galarza (2013)
Água do Sistema Aquífero Barreiras	0,712716-0,723881	Silva & Galarza (2017)
Água do Sistema Aquífero Pirabas Superior	0,706080-0,709063	Silva & Galarza (2017)

Para a comparação de background geoquímico, foram usados os dados de Oliveira Filho & Galarza (2013) e Silva & Galarza, para a razão isotópica da rocha da Formação Barreiras, da rocha da Formação Pirabas e da água da chuva. De acordo com esses autores, o Sistema Barreiras tem característica essencialmente siliciclástica, com assinatura isotópica mais radiogênica, enquanto que o Sistema Pirabas (Superior e Inferior) se apresenta menos radiogênico, com uma concentração maior de Sr.

Apresenta-se na Tabela 10, a concentração de Sr e a razão isotópica das amostras determinadas neste trabalho, para as amostras de água dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas. A razão isotópica de Sr nas amostras não revela grande variabilidade (Figura 34), nem a homogeneização isotópica, no período chuvoso, como relatado em trabalhos anteriores. De certa forma, no aquífero Barreiras, nota-se um comportamento bimodal, com mudança na razão isotópica, a partir da intervenção da água da chuva, no período mais chuvoso e os valores ficaram entre 0,710687 e 0,714903. No entanto, há também as amostras que permanecem com o mesmo valor da razão, durante todo o período de amostragem. Assim, o Sistema Barreiras e apresenta-se em regime livre, com influência da água da chuva e, em regime de confinamento.

Como citado anteriormente, o valor da razão isotópica encontrada para o Sistema Pirabas é menos radiogênico, e foi separado três grupos, segundo a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e a concentração  $\text{Sr}^{2+}$ : um grupo, são os valores de  $\text{Sr}^{2+}$  entre 42,51 ppm e 82,55 ppm e razão entre 0,710631 e 0,711035, média no período chuvoso de 0,710906 e no seco de 0,710855; o segundo grupo é o de concentração  $\text{Sr}^{2+}$  de 81,56 ppm a 113,52 ppm, razão com valores de 0,710413 a 0,710948, e médias de 0,710497 no período chuvoso e 0,710564 no período seco, o terceiro e último tem a concentração de  $\text{Sr}^{2+}$  dentro do intervalo 121,81 ppm a 146,33 ppm, razão isotópica no intervalo de 0,709138 a 0,709333, com médias de 0,709162 no período chuvoso e de 0,709259 no período seco.

Tabela 10- Dados isotópicos por sazonalidade dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas, nos municípios de São Francisco do Pará e Igarapé Açu.

AMOSTRAS	Prof.	DATA	$\text{Sr}^{2+}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	DATA	$\text{Sr}^{2+}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$
			(ppb)				(ppb)		
PERÍODO CHUVOSO						PERÍODO SECO			
BSF-02	30	Jan/Fev-18	9,82	0,711864	0,000008	Out/Nov-17	9,48	0,711720	0,000009
		Abr/Mai-18	9,65	0,711796	0,000006	Jul/Ago-18	9,69	0,712335	0,000006
		Jan/Fev-19	7,00	0,711813	0,000005	Out/Nov-18	6,89	0,712397	0,000008
BSF-03	60	Jan/Fev-18	8,78	0,713444	0,000005	Out/Nov-17	8,41	0,713297	0,000015
		Abr/Mai-18	9,79	0,713360	0,000006	Jul/Ago-18	9,15	0,713271	0,000003
		Jan/Fev-19	9,28	0,714221	0,000006	Out/Nov-18	8,78	0,714903	0,000016
BSF-04	82	Jan/Fev-18	16,22	0,712387	0,000005	Out/Nov-17	17,70	0,712265	0,000006
		Abr/Mai-18	14,69	0,712322	0,000005	Jul/Ago-18	14,45	0,712582	0,000004
		Jan/Fev-19	15,34	0,712263	0,000006	Out/Nov-18	18,30	0,712307	0,000005
BIA-03	60	Jan/Fev-18	11,15	0,710972	0,000005	Out/Nov-17	8,20	0,710996	0,000005
		Abr/Mai-18	13,00	0,710687	0,000008	Jul/Ago-18	16,55	0,711402	0,000008
		Jan/Fev-19	15,83	0,711414	0,000007	Out/Nov-18	11,50	0,711752	0,000015
PsSF-01	100	Jan/Fev-18	92,21	0,710522	0,000006	Out/Nov-17	113,32	0,710503	0,000003
		Abr/Mai-18	89,97	0,710528	0,000003	Jul/Ago-18	85,25	0,710532	0,000010
		Jan/Fev-19	81,76	0,710504	0,000005	Out/Nov-18	73,45	0,710948	0,000005
PiIA-01	135	Jan/Fev-18	125,85	0,709191	0,000005	Out/Nov-17	146,33	0,709333	0,000003
		Abr/Mai-18	130,04	0,709157	0,000003	Jul/Ago-18	130,61	0,709169	0,000005
		Jan/Fev-19	128,84	0,709138	0,000005	Out/Nov-18	121,81	0,709275	0,000008
PsIA-02	90	Jan/Fev-18	53,77	0,710972	0,000005	Out/Nov-17	43,88	0,710936	0,000004
		Abr/Mai-18	52,79	0,711013	0,000007	Jul/Ago-18	49,43	0,710949	0,000006
		Jan/Fev-19	45,22	0,711035	0,000007	Out/Nov-18	42,51	0,711004	0,000005
PsIA-04	60	Jan/Fev-18	98,49	0,710413	0,000004	Out/Nov-17	104,79	0,710476	0,000017
		Abr/Mai-18	88,41	0,710600	0,000003	Jul/Ago-18	97,77	0,710498	0,000008
		Jan/Fev-19	82,11	0,710417	0,000008	Out/Nov-18	81,56	0,710425	0,000008
PsIA-05	90	Jan/Fev-18	53,67	0,710829	0,000004	Out/Nov-17	82,55	0,710673	0,000004
		Abr/Mai-18	49,95	0,710954	0,000005	Jul/Ago-18	53,82	0,710708	0,000006
		Jan/Fev-19	49,38	0,710631	0,000007	Out/Nov-18	42,93	0,710858	0,000007

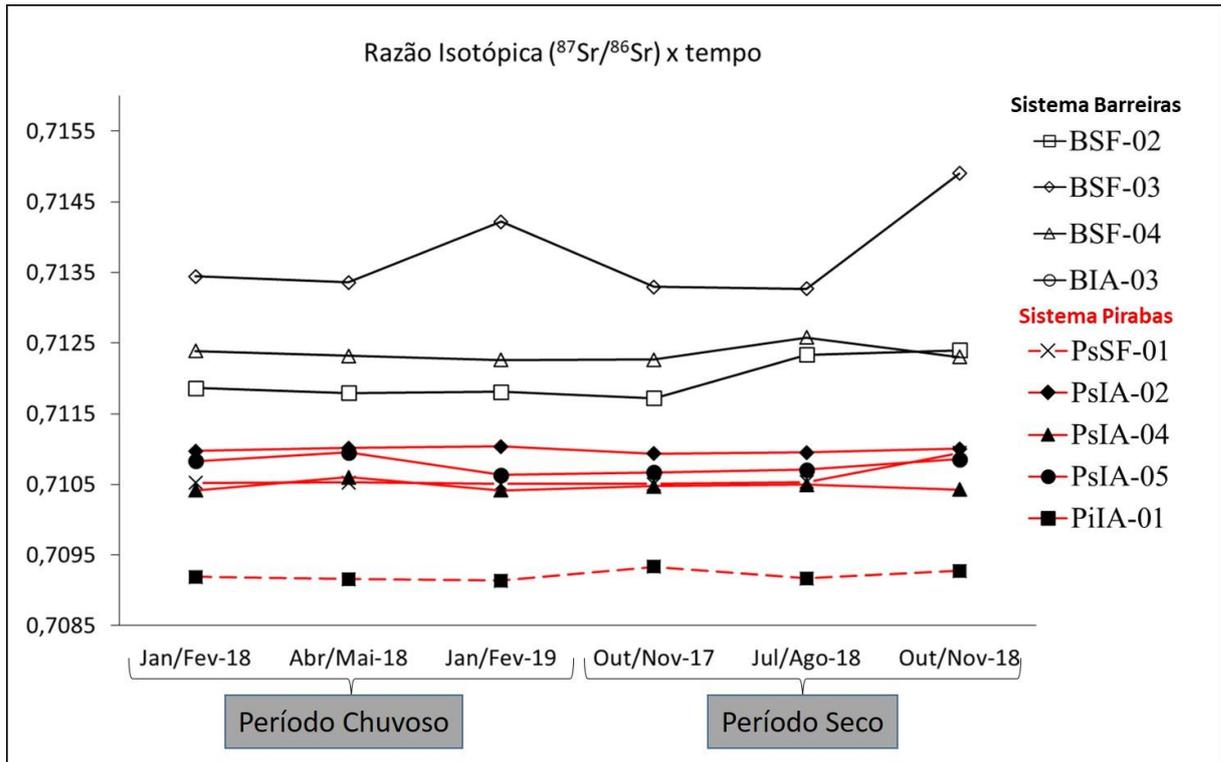


Figura 34- Razão Isotópica de Estrôncio x tempo.

## 5.7 MISTURA DE ÁGUAS

Segundo Mazor (2004), para identificar misturas entre diferentes tipos de água, é necessário que se conheça a velocidade e o tempo de deslocamento da mesma entre poços (interconectados), cujo estudo é feito por meio dos seus respectivos gradientes hidráulicos, além do conhecimento do arcabouço geológico da área em estudo. Adicionalmente, para a investigação de conexão entre aquíferos, é necessário o estudo de outros parâmetros, como os constituintes químicos da água, que podem indicar se os poços estudados captam mais de um grupo de tipos de água.

Para isso, Mazor (2004) considera o íon Cloreto o melhor indicador hidroquímico, quanto à identificação destes tipos de águas, e seus possíveis padrões de mistura, pois ele é comum nas águas subterrâneas, tem um limitado número de fontes identificáveis e é hidroquimicamente conservativo, ou seja, ele não participa nas interações de troca iônica rocha-água subterrânea, e, quando este está na água, não é removido por nenhum tipo de processo (Mazor 2004). Uma maneira gráfica de perceber os grupos, é confrontando as concentrações do íon cloreto com as concentrações dos principais íons (Figura 35). A estatística multivariada (Análise de Discriminante e Análise de Componente Principal - Figura 36) e os diagramas dos principais cátions e ânions contra o cloreto mostraram também, de forma geral, que não há mistura água, por fatores geológicos.

A equação 4 é a de mistura entre dois componentes, tendo diferentes valores de razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  é uma hipérbole em coordenadas de  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_m$ ,  $m$  ( $m$ : mistura) e  $\text{Sr}_m$  concentração.

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_m = a/\text{Sr}_m + b \quad (4)$$

Onde  $a$  e  $b$  são constantes especificadas pela concentração e razão de estrôncio nos dois componentes. A hipérbole de mistura pode ser transformada, para uma linha reta, plotando-se  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$  *versus*  $1/\text{Sr}_m$ . Pela análise destes gráficos (Figura 37, período chuvoso e Figura 38, período seco), nota-se quase não há mudanças em relação aos períodos chuvoso e seco, exceto que, no SB as amostras tendem a migrar para a linha de mistura entre a Rocha Barreiras e a Água da Chuva, indicando a recarga direta por essa fonte ao Aquífero.

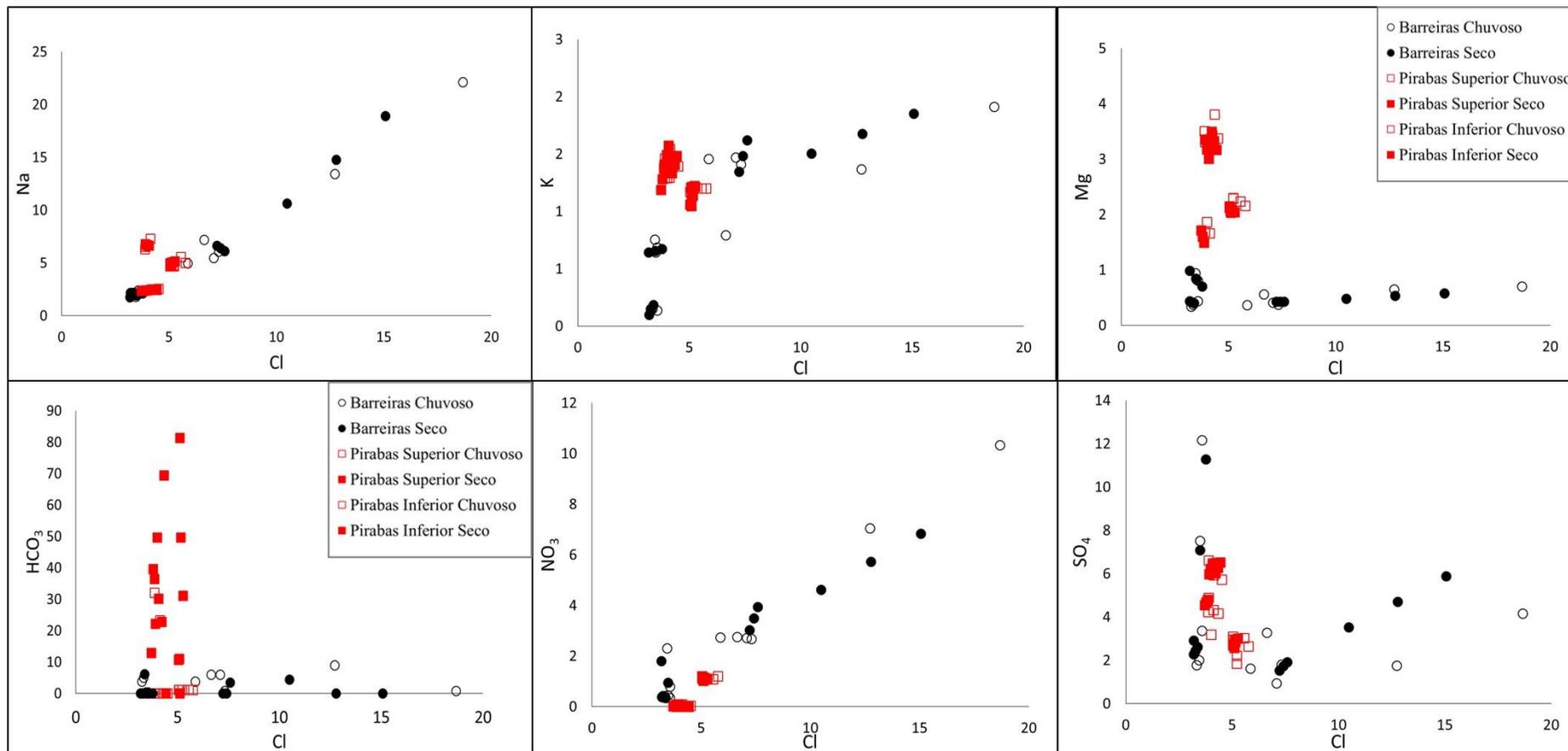
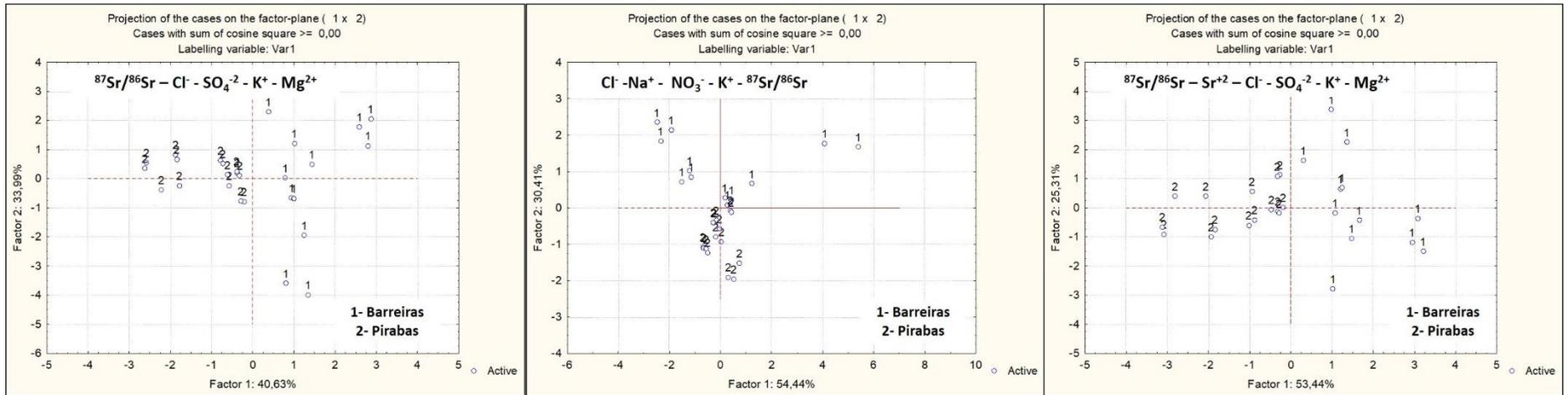


Figura 35- Diagramas de composição química dos principais cátions e ânions vs. o íon Cloreto nas amostras de águas dos Sistemas Aquíferos Barreiras, Pirabas Superior, Pirabas Inferior nos períodos seco e chuvoso.

### Período Chuvoso



### Período Seco

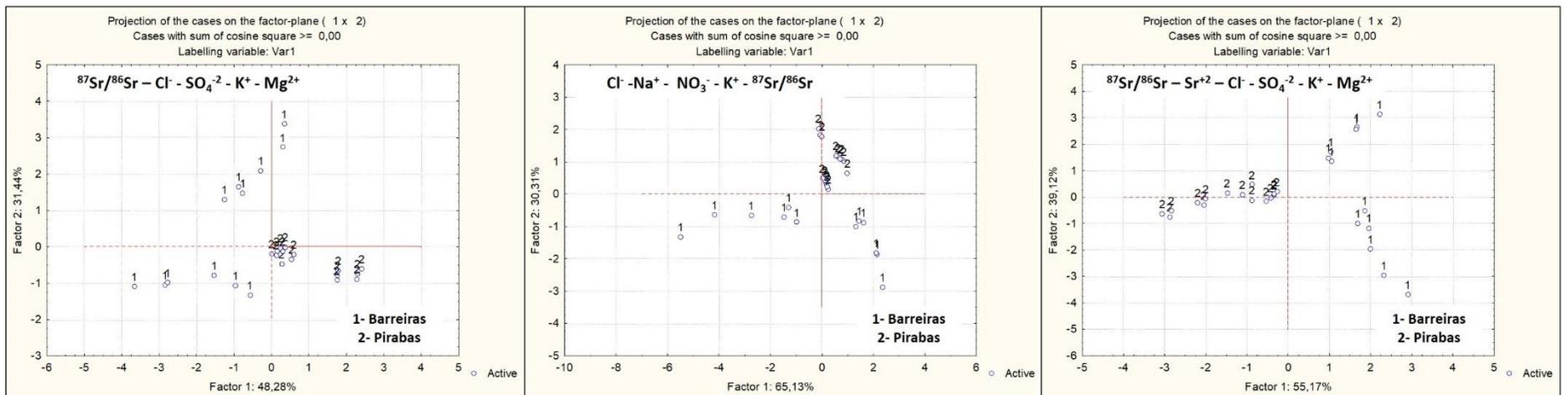


Figura 36- Diagramas PCA para os períodos chuvoso e seco.

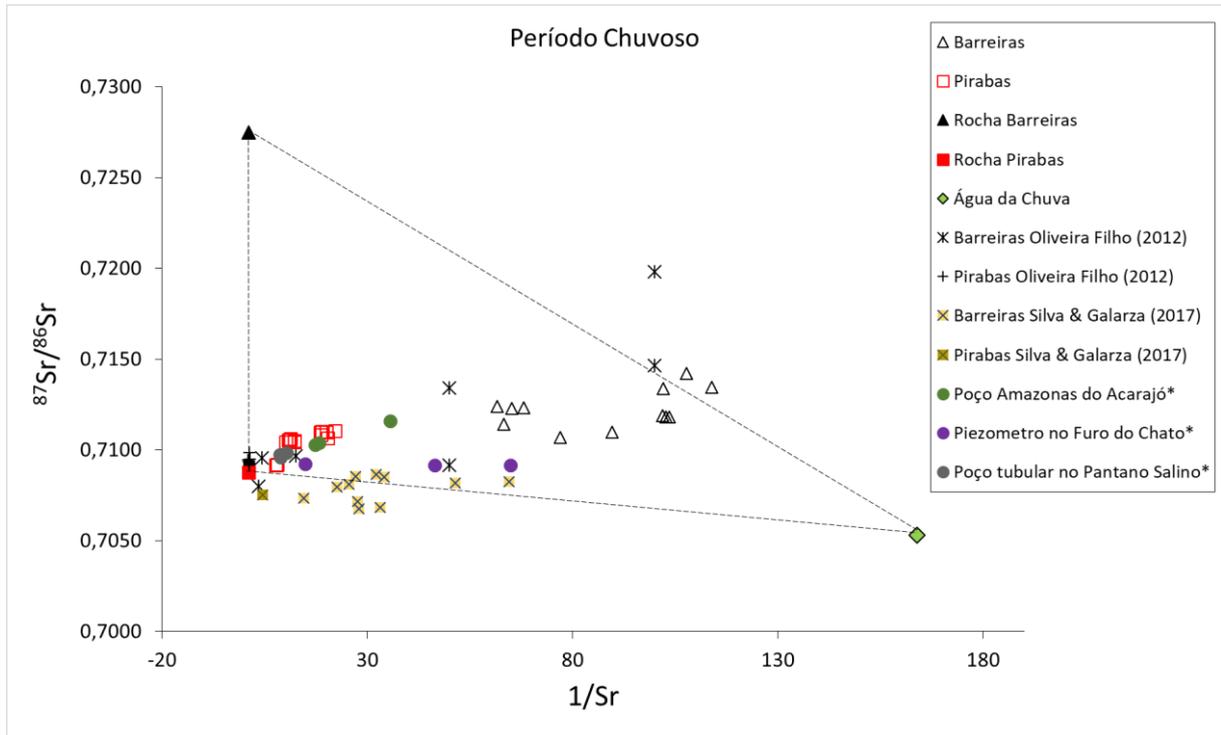


Figura 37- Diagramas de Mistura  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $1/\text{Sr}$  das amostras dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas, no período chuvoso, em comparação com alguns trabalhos anteriores.

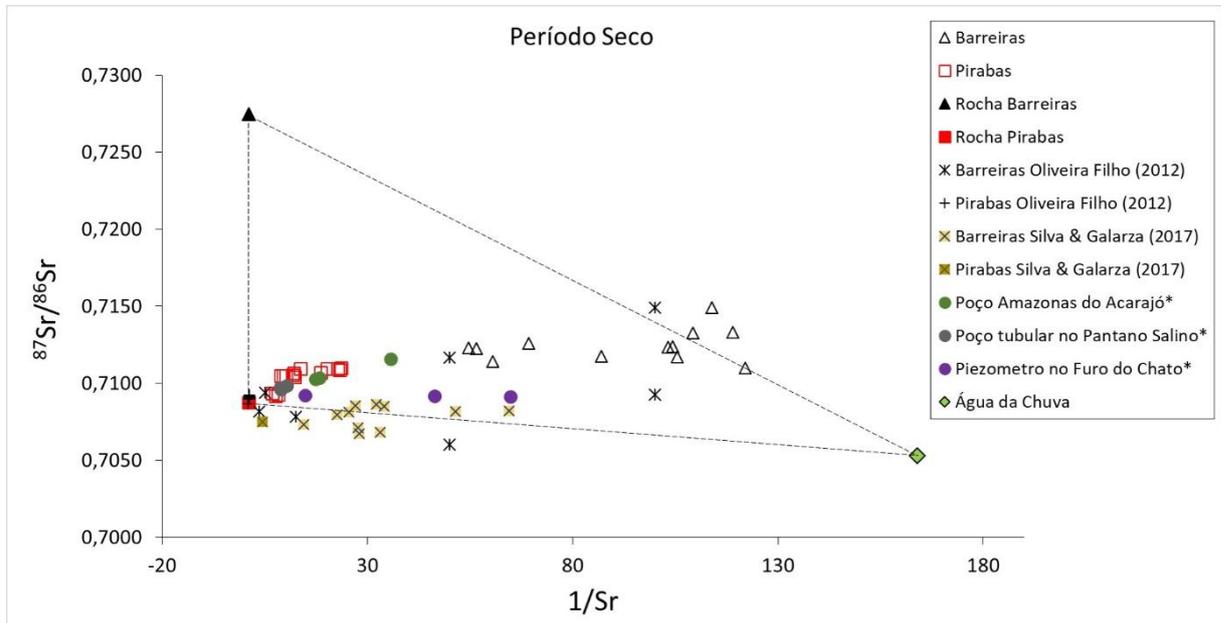


Figura 38- Diagramas de Mistura  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $1/\text{Sr}$  das amostras dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas, no período seco, em comparação com alguns trabalhos anteriores.

## 6 DISCUSSÃO DOS DADOS

A análise dos parâmetros físico-químicos e isótopos dos nove poços monitorados em função da sazonalidade, demonstram que não há mudanças significativas dos parâmetros analisados. A concentração dos elementos encontrados são resultado de processos naturais, de interação entre rocha-solo-água, da contribuição de águas meteóricas e do aporte a partir de fontes antropogênicas.

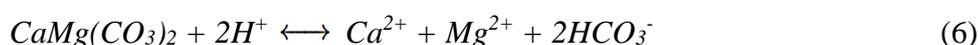
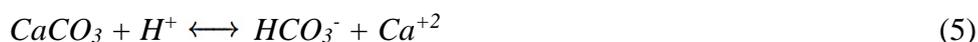
A mobilidade geoquímica de cada elemento químico é correlacionada com sua característica intrínseca, no sistema litosfera-biosfera-hidrosfera-atmosfera, e depende de vários fatores como a capacidade de participar dos processos de troca iônica, de suas ligações com a litosfera e biosfera e da solubilidade, que depende do potencial iônico de cada íon (Fenzl, 1986).

A existência de diferentes fácies no mesmo sistema aquífero pode indicar processos químicos distintos, atuantes sobre a composição química da água. A interpretação do diagrama trilíneo de Piper revela que as águas subterrâneas possuem fácies hidroquímicas distintas sendo do SB classificado como sódio-cloretada, em contraste com a água do SP predominantemente cálcio-bicarbonatada. Na região estudada existem dois sistemas aquíferos, estudados em trabalhos anteriores como Costa (2004), Paranhos (2010), Oliveira Filho & Galarza (2013) e Silva & Galarza (2017).

Os valores de temperatura foram praticamente constantes, com exceção das amostras BSF-02 e PsIA-05, que apresentaram valores maiores no período seco, provavelmente relacionada à temperatura da água próximo às torneiras usadas para amostragem, sendo assim um reflexo da temperatura atmosférica, não do aquífero. Os valores de pH são influenciados pela presença do íon bicarbonato, que provém da dissolução da calcita em calcários. O parâmetro tem boa indicação da existência de dois grupos de água, tal qual os dois grupos apresentados no diagrama de Piper. Nota-se que a água do Sistema Barreiras tem pH mais ácido, principalmente pela dissolução de ácidos orgânicos produzidos pela decomposição da matéria orgânica (Oliveira Filho 2012), apresentando valores maiores de pH no período chuvoso, provavelmente pela mistura com a água da chuva, enquanto que, no período seco teve um comportamento mais linear, sem grandes variações.

Os valores de Ferro total mostraram que o SP é mais enriquecido neste elemento, sendo que a amostra PiIA-01 obteve valores praticamente constantes, devido ao regime em que o Aquífero Pirabas Inferior se encontra nessa região, de maneira confinada. Já no SB, as concentrações foram praticamente zero, com comportamento linear, durante o período de amostragem.

Os valores de concentração de sílica mostraram que o Sistema Pirabas é mais enriquecido neste elemento que o Sistema Barreiras. A maior quantidade de sílica na amostra do SP é provavelmente, resultado da presença de sílica amorfa, oriunda das carapaças de diatomáceas nas rochas carbonáticas da Formação Pirabas (Oliveira Filho & Galarza 2013). A alcalinidade foi um bom parâmetro para identificar diferentes tipos de água, especialmente neste caso de SB e SP, cujos arcaibouços litológicos são bastante contrastantes. Devido a litologia carbonática, os altos valores de alcalinidade foram significativamente maiores, devido a dissolução mineral da calcita também da dolomita, como mostra a relação dos cátions cálcio e magnésio, enriquecidos no SP. As reações em meio aquoso para essa dissolução são expressas segundo as equações 5 e 6, correspondentes às reações químicas:



No entanto, em alguns casos, não foi possível medir a alcalinidade das amostras, uma vez que, ao adicionar a fenoftaleína, a amostra já se tornava laranja. De acordo com o método de titulação, para esta cor à fenoftaleína, diz-se que a água já apresentava alguma uma quantidade de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, independente da adição do ácido 0,02 N.

As medidas de condutividade e de STD seguiram tendência semelhantes. Nas amostras do Sistema Pirabas apresentaram um comportamento linear durante a sazonalidade, com as amostras PiIA-01 e PsIA-04 formando um grupo com os maiores valores, o que pode estar relacionado à dissolução mineral, já citada anteriormente, ratificada pelo agrupamento das mesmas amostras nos gráficos dos íons cálcio e magnésio. O conjunto de valores encontrados são concordantes com o trabalho de Silva & Galarza (2017), que trabalhou nos dois municípios adjacentes de Castanhal e Santa Maria do Pará.

A análise em conjunto dos diagramas de Piper e de Schoeller mostra que as amostras SB predominou a fácies Na<sup>+</sup> - Cl<sup>-</sup>, indicando a contribuição do input atmosférico de água meteórica, característica marcante do SB, de natureza confinada a semi-confinada (Matta, 2002). Já os Aquíferos Pirabas Superior e Inferior predominou a fácies HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Ca<sup>+2</sup>, resultado da interação da água com as rochas carbonáticas e suas variações, pertencentes à Formação Pirabas, e sua respectiva associação de fácies. O diagrama de Stiff apresentou uma associação entre o quimismo das águas e o substrato que ela percola, com resultados concordantes com os descritos na associação de fácies tanto da Formação Barreiras, quanto da Formação Pirabas. Durante o período de amostragem nota-se o aparecimento do íon Cl<sup>-</sup>, junto ao HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Ca<sup>+2</sup> e Mg<sup>2+</sup>, independente da sazonalidade há uma mistura de água, o que sugere que este processo seja apenas dentro do poço, e não um processo geológico (sazonal) como mostrado nos

trabalhos anteriores, tal como Oliveira Filho & Galarza (2013) e Silva & Galarza (2017), uma vez que estes registraram a mistura estritamente no período chuvoso, com recarga do Aquífero Pirabas para o Barreiras, um processo inverso do que é observado nesse trabalho, onde o SB não apresenta variação, somente o SP.

A concentração química dos cátions é controlada pelo intemperismo de minerais feldspáticos como a anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) e também a albita ( $2\text{NaAlSiO}_8$ ) que, sofrendo a ação da hidrólise são alterados gerando a Caulinita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ), argilomineral muito encontrado no Aquífero Barreiras (Teixeira *et al.* 2000; Oliveira Filho 2012). Tal fato justifica a preferência do íon Al que mesmo em quantidades traço, está presente somente no aquífero Barreiras, com exceção das amostras do SP, PiIA-01, PsIA-02 e PsIA-05, identificadas por receber a mistura das águas dentro do poço.

A concentração diferenciada de cloreto nas águas do Aquífero Barreiras, mostra a sensibilidade deste aquífero em relação à sazonalidade, uma vez que este íon não é abundante nas rochas que compõem a geologia da área em estudo (Matta2002; Cabral & Lima 2006).

O diagrama de composição  $\text{Na}^+$  vs.  $\text{Cl}^-$  (Figura 35) exibiu tendências de conteúdo de Cl, confirmando a existência de pelo menos duas fontes de cloreto, além da água da chuva e/ou antropogênicas, outra fonte que tem concentrações bem mais baixas pode ser dos próprios sedimentos marinhos, que deram origem à Formação Pirabas. Além deste, o diagrama de  $\text{Mg}^{+2}$  vs.  $\text{Cl}^-$  mostra que há dois grupos distintos de água, que não se misturam apesar da sazonalidade.

A amostra BIA-03 apresentou o maior conteúdo de sódio para as águas do Barreiras, principalmente no período chuvoso (Figura 22), fato este que pode ter sido ocasionado pela contaminação da água do poço por ação antropogênica ou pela água meteórica. O conteúdo de  $\text{K}^+$  foi não variou tanto durante a sazonalidade, porém para a amostra BIA-03 segue a tendência de contaminação, com concentrações anômalas de íons como citado anteriormente. Nota-se que o potássio é mais enriquecido no SP, sendo mais variável no SB, estando provavelmente relacionado a escassez geoquímica do elemento no aquífero (Fenzl,1986).

Nas análises de geoquímica inorgânica observa-se com mais atenção o íon nitrato, principalmente pela indicação de contaminação antrópica na água, tanto superficial, quanto subterrânea. No caso da região em estudo, os resultados encontrados foram satisfatórios, do ponto de vista da potabilidade da água, já que apesar de em alguns pontos ter sido observado quantidades mais elevadas de certos íons, elas permanecem dentro da concentração recomendada pelo CONAMA (2008), cujos valores máximos de concentração de elementos que são apresentados na resolução, e presentes neste trabalho, estão na tabela do Anexo B, de acordo com os dois tipos de uso da água, nos municípios de São Francisco do Pará e Igarapé

Açu. Somente as amostras BIA-03 e BSF-02 tiveram as maiores concentrações do íon nitrato, sendo estas duas amostras representantes do Aquífero Barreiras, que é o mais vulnerável, pela sua natureza livre a semi-confinada, deixando-o mais exposto pela infiltração direta de substâncias de níveis mais rasos, como as fossas sépticas, aterros, ou atividades como a agricultura e a pecuária. Já o Aquífero Pirabas tem concentrações desprezíveis, em alguns casos chega a ser zero, o que valoriza esse Sistema, uma vez que pela sua natureza confinada, o risco de contaminação é menor, garantindo uma melhor qualidade de água.

Em relação ao íon sulfato, a amostra BSF-04 apresentou uma maior variação, e no SB a concentração do íon é relacionada às fácies que contém os litotipos de granulação mais fina, com decomposição de matéria orgânica e presença do mineral pirita, registrado tanto na Formação Barreiras quanto na Formação Pirabas, com níveis de argilitos esverdeados, indicadores da presença de sulfetos.

O conteúdo de estrôncio nos sistemas aquíferos não apresentou variação significativa entre as estações seca e chuvosa, mas mostrou uma diferença de concentração entre eles. O conteúdo de  $\text{Sr}^{+2}$  foi menor nas amostras do Barreiras que na amostra do Sistema Aquífero Pirabas Superior e Inferior, o que é devido ao processo de substituição iônica do cálcio pelo estrôncio nos minerais carbonáticos da Formação Pirabas, em virtude do comportamento geoquímico similar entre estes elementos (Faure, 1986). A este respeito, nota-se que houve uma separação de dois grupos (Figura 26), no Aquífero Pirabas Superior, devido à mistura de água dentro do próprio poço. Assim, os valores mais baixos de estrôncio, representam a mistura e os mais altos representam a água puramente do Pirabas Superior. E, por fim, o Aquífero Pirabas Inferior, isolado com os maiores valores no topo do gráfico, com concentrações entre 140 a 160 ppm.

Os valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no período seco (Tabela 10 e Figura 34) mostraram que as amostras do Sistema Aquífero Barreiras (0,710687 a 0,714903) são mais radiogênicas que as amostras do Sistema Pirabas (0,709138-0,709333). A partir dos valores comparados nos diagramas de mistura, para os períodos chuvoso e seco nota-se a concordância da razão isotópica do SP com o poço Acarajó, e Furo do Chato de Bordalo *et al.* (2007), além serem valores próximos da Rocha da Formação Pirabas, de Oliveira Filho & Galarza (2013) e de Belúcio (2001). Já a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da rocha da Formação Barreiras (Oliveira Filho & Galarza, 2013), em relação as amostras em estudo, é mais radiogênica (Tabela 9).

As águas do Aquífero Barreiras refletem a influência do litotipo no qual elas circulam, sendo este de origem continental, concordando com os resultados obtidos por Silva & Galarza (2017) para as águas do Aquífero Barreiras nos Municípios de Castanhal e Santa Maria do Pará.

Segundo ainda os diagramas de mistura, nota-se a “migração dos pontos para a linha referente aos membros finais Rocha Barreiras e Água da Chuva, evidenciando que durante esse período o Aquífero Barreiras recebe recarga direta dessa fonte. Para uma completa concordância de razão isotópica, entre a rocha da Formação Barreiras com a água que por ela circula, entende-se que a água deve ter um tempo de residência maior, para que o sistema entre em equilíbrio, como acontece com o Sistema Aquífero Pirabas.

Analisando os diagramas de Piper e Schoeller, nota-se que no campo da fácies bicarbonatada cálcica há dois grupos de amostras, assim como no diagrama de Schoeller há um grupo de linhas intermediárias, levemente empobrecidas nos principais íons do Sistema Pirabas. Por meio da modelagem, identificou-se que há pelo menos 10% de mistura com a fácies cloretada-sódica. Isto como foi sugerido anteriormente deve-se, a mistura de água dentro do poço. Um aspecto que reforça esse fato, é o de que apesar de diferentes valores de razão no Pirabas Superior, elas permanecem constante ao longo dos quinze meses de amostragem. Além disso, no cruzamento de dados hidrogeoquímicos, estes estão de acordo com os isotópicos, isto é, no grupo de composição intermediária, dentro do Aquífero Pirabas Superior, a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  também respondeu de forma diferente com um valor diferenciado, indicando haver alguma diferença daquelas amostras, que não apresentaram nenhum tipo de mistura geoquímica.

Em trabalhos anteriores, no período chuvoso, tem-se a homogeneização isotópica, onde o Aquífero Pirabas serve de fonte de recarga para o Sistema Barreiras, identificado pela associação de dados geoquímicos e isotópicos. Nesse caso do estudo em São Francisco do Pará e Igarapé Açu, é feita a mesma metodologia, de integração de dados hidrogeoquímicos e isotópicos e estes concordam na interpretação da independência dos aquíferos.

No diagrama de mistura  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $1/\text{Sr}$ , como proposto por Faure (1986), tem-se a presença de três membros finais: A rocha da Formação Pirabas, a água da chuva e a rocha da Formação Barreiras. Nota-se o alinhamento das amostras do Aquífero Barreiras no período chuvoso, na linha de mistura com a água da chuva, evidenciando a infiltração direta da mesma nesse período. Já o Aquífero Pirabas concentrou-se bem próximo ao membro final, correspondente a Rocha Pirabas, além de ser coincidente com os resultados de Bordalo *et al.* (2007) do ponto Poço do Acarajó, e do ponto Furo do chato, localizado no ambiente de mangue intermaré revelando, a influência marinha nas águas sub-superficiais com valores de 0,70914-0,70933. Por fim, a Análise de Componente Principal – PCA (Figura 36) também reforça a hipótese de independência entre os sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas.

Diferentemente dos resultados dos trabalhos anteriores, que apontaram a conexão hidráulica entre os aquíferos no período chuvoso, neste estudo não foi identificado tal

comportamento. Este resultado pode ser justificado pela própria relação geológica das Formações que mantêm os Aquíferos, isto porque, segundo Góes *et al.* (1990) o contato destas unidades é interdigitado e/ou gradacional e, por causa disso, algumas litologias descritas na Formação Pirabas como o calcário argiloso, folhelho, argilito negro, e, na Formação Barreiras o argilito, siltito, podem funcionar como aquicludes, que são aquíferos de baixa permeabilidade e porosidade, que confinam as camadas produtoras de água. Outro aspecto abordado é a característica estrutural do nordeste paraense, pois além das falhas que favoreceram a deposição nos respectivos paleoambientes, ainda houve o processo neotectônico, que formou outras discontinuidades, desenvolvendo mecanismos de recarga por conexão vertical entre aquíferos, como apontado pelos estudos na Região Metropolitana de Belém. Neste caso em estudo, a complexidade lenticular dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas, que se intercalam com camadas impermeáveis impedem a comunicação hidráulica, o que explica, a diversificação geoquímica da água, e o comportamento de aquífero do tipo confinado.

## 7 CONCLUSÃO

Nos municípios de São Francisco do Pará e Igarapé Açu, os sistemas aquíferos estudados apresentaram características hidrogeoquímicas diferenciadas. O Aquífero Barreiras, de composição siliciclásticas, apresenta menor concentração de íons dissolvidos em água, em torno de 60 mg/L, sendo resultado do menor tempo de percolação e interação com seu litotipo, enquanto que o Sistema Aquífero Pirabas tem maior quantidade de íons dissolvidos média 97 mg/L, resultante do maior tempo de contato com a rocha encaixante da Formação Pirabas, que é mais antiga e está sotoposto à Formação Barreiras.

O Aquífero Barreiras possui predominantemente águas cloretadas-sódicas, sendo estas influenciadas pela contribuição das águas meteóricas e pela ação antropogênica, apresentando valores de pH ácidos, em torno de 4,7 e alta vulnerabilidade. O comportamento hidrogeoquímico das amostras do Barreiras mostrou linhas paralelas perfazendo a forma de um leque no diagrama de Schoeller, sendo que houve um pequeno distanciamento entre elas durante o período chuvoso, indicando a presença de mais de um tipo de água. As amostras dos poços BSF-02 e BIA-03, apresentam elevadas concentrações de nitrato, com valor máximo de 10,33 mg/L e sódio máximo de 22,15 mg/L, em relação aos demais elementos que a compõem. Estas anomalias em relação aos demais poços são atribuídos a poluição destas águas pelas condições precárias das obras de captação, e pela falta de um perímetro de proteção adequado.

As águas do Sistema Aquífero Pirabas são majoritariamente bicarbonatadas-cálcicas, sendo esta fácies hidroquímica fortemente influenciada pela dissolução do carbonato, tendo um pH com valores acima de 6 e com menor vulnerabilidade em relação a ação antrópica. As matrizes de correlação mostraram significativas correlações que permitem conclusões acerca dos processos de dissolução na água e agentes poluidores. O efeito sazonal é discreto de forma geral, mas nas amostras do Sistema Aquífero Barreiras, nota-se uma variação pela mistura com a água da chuva, já o Sistema Aquífero Pirabas, apresentou pouca variação sazonal com pontos quase sobrepostos no diagrama de Piper, assim como as linhas no diagrama de Schoeller, ao longo das seis campanhas de coleta.

As análises isotópicas de estrôncio, a partir da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  durante os quinze meses de amostragem, apresentaram valores mais radiogênicos para as amostras dos poços Barreiras do que a do Pirabas. Isso reflete a influência do tipo de formação das rochas encaixantes destes aquíferos que, no caso do Aquífero Barreiras, seu litotipo é de origem continental, e o Pirabas de sedimentos marinhos carbonáticos. O Diagrama de Stiff mostrou também uma boa correlação entre a geoquímica da água, com o litotipo que a mesma está armazenada, com resultados compatíveis às fácies descritas na literatura para a Formação Barreiras e a Formação

Pirabas. Os elementos menores, não apresentaram risco de contaminação dos aquíferos estudados.

Nos diagramas de composição dos principais íons contra o cloreto, identificou-se dois grupos de água, correspondente aos aquíferos em estudo e estes se comportam de maneira independente. O tratamento estatístico multivariado (PCA), juntamente com o diagrama de mistura  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $1/\text{Sr}$  ratificaram o resultado hidrogeoquímico e isotópico, que refletem bem a situação geológica, de independência dos Sistemas Aquíferos na região estudada.

## REFERÊNCIAS

- Allégre C.J., Dupré B., Négrel P., Gaillardet J. 1996. Sr-Nd-Pb isotopes systematics in Amazon and Congo River systems: Constrains about erosion processes. *Chemical Geology*, **131**: 93-112.
- American Public Health Association 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, American Public Health Association, 140 p.
- Amorim, K. B. 2016. *Paleoambiente, paleogeografia e isótopos de carbono e oxigênio de depósitos carbonáticos miocenos da Plataforma Bragantina, NE do estado do Pará, Brasil*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará.
- Aquachem Software. 2011. *Aqueous Geochemical Data Analysis and Plotting*. Canadá, Version 5.1, CD-ROM.
- Banner J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth Science Reviews*, **65**: 141-194.
- Bermerguy R.L., Costa J.B.S., Hasui Y., Borges M.S. 1995. Tectônica e paleogeografia da calha do rio Amazonas. In: *SNET, Simp. Nac. Est. Tec., Sul, 5, Anais*, p. 419-420.
- Bordalo A.O., Moura C.A.V., Scheller T. 2007. Determinação da Composição Isotópica de Estrôncio em Águas Naturais: Exemplos de sua aplicação em águas subsuperficiais da zona costeira na região Bragantina-PA. *Química Nova*, **30**: 821-827.
- Borges M.S., Costa J.B.S., Bermerguy R.L., Paranhos Júnior C.A., Hasui Y. 1995. A esculturação da paisagem do litoral do norte do Brasil e sua relação com movimentos neotectônicos do Quaternário. In: *SNET, Simp. Nac. Est. Tec., Sul, 5, Anais*, p. 423-424.
- Boyd, C.E. 1990. *Water quality in ponds for aquaculture*. Agriculture Experiment Station, Auburn University, Alabama, 482 pages.
- BRASIL. 1974. Departamento Nacional da Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL. *Folha SA. 22 Belém: geologia, geomorfologia, solos, vegetação e uso potencial da terra*. Programa de Integração Nacional (Levantamento de Recursos Naturais), Rio de Janeiro.
- Bullen, T.D., Krabbenhoft, D.P., and Kendall, C., 1996. Kinetic and mineralogic controls on the evolution of ground-water chemistry and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **60**: 1807-1821.
- Cabral, N. M. T. 2004. *Impacto da urbanização na qualidade das águas subterrâneas nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal-Belém/PA*. PhD Thesis. Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém. 278 f.
- Capo R.C., Stewart B.W., Chadwick O.A. 1992. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods. *Geoderma*, **82**: 197-225.
- Carvalho, W. G. 2001. *Caracterização Químicas dos Aquíferos da Formação Pirabas no Conjunto COHAB / Distrito de Icoaraci - Pará, Brasil*. Belém. MS Dissertation. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará.

Cordeiro I. M. C. C. (Org.); Rangel-Vasconcelos L. G. T.; Schwartz G., Oliveira F. de A. 2017. *Nordeste Paraense: panorama geral e uso sustentável das florestas secundárias*. – Belém: EDUFRA. 323p.: il. ISBN : 978-85-7295-118-0.

Costa J B.S., Bemerguy R.L., Hasui Y., Borges M.S., Ferreira JR. C.R P., Bezerra P.E.L., Costa M.L., Fernandes J.M.G. 1996. Neotectônica da região amazônica: aspectos tectônicos, geomorfológicos e deposicionais. *Geonomos*, **4**(2):23-43.

Costa, F.R. da. 2004. *Influência da neotectônica sobre os arranjos geométricos dos aquíferos na Região Metropolitana de Belém*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 157 p.

Custodio E. & Llamas M.R. 1983. *Hidrologia Subterrânea*. v.2, Omega, Barcelona. 2450 p

Diniz, J. A. O.; Bomfim, L. F. C.; Freitas, M. A. de (Coord.). 2014a. *Mapa hidrogeológico do Brasil ao milionésimo: Sistema de Informações Geográficas - SIG*. Recife: CPRM. Escala 1:1.000.000. Programa de Cartografia Hidrogeológica.

Diniz, J. A. O.; Monteiro, A. B.; Silva, R. de C. da; Paula, T. L. F. de. 2014b. *Manual de cartografia hidrogeológica*. Recife: CPRM, 120 p. Programa de Cartografia Hidrogeológica.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2006 Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2. ed. Rio de Janeiro: 306 p.

Faure, G. 1986. The Rb-Sr method of dating. *In: Principles of Isotope Geology*, Second Edition. John Wiley and Sons, New York, pp. 117-140.

Feitosa, F.A.C & Manoel Filho, J. (ed.). 2008. *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações*. 3ª edição, Rio de Janeiro: CPRM/LABHID, 821 p.

Fenzl, N. 1986. *Introdução a Hidrogeoquímica*, Belém, Ed. UFPA, 189 p.

Fitts, C.R. 2002. *Groundwater Science*. Academic Press, 525 B St., Suite 1900, San Diego, CA 92101-4495. 450 pages. ISBN 0-12-257855-4.

Foley, D. McKenzie, D. G. Utgard O. R. 2008 *Investigations in Environmental Geology*, 3rd Edition. Prentice Hall PTR 304 p. ISBN: 013142064X (0-13-142064-X).

Freimann B. C. 2012. *Correlação de perfis geofísicos de poços no município de Salinópolis – PA*. Monografia, Faculdade de Geofísica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 65p.

Góes, A.M.; Rossetti, D.F.; Nogueira, A.C.R.; Toledo, P.M. 1990 Modelo deposicional preliminar da Formação Pirabas no nordeste do Estado do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi (Série Ciências da Terra)*, 2, p. 3-15.

Goldstein S.L. Jacobsen S.B. 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, **87**: 249-265.

Han G. & Liu C.Q. 2006. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. *Science of the Total Environment*, 364: 165-174.

Han G. Tang Y. Wu Q. Tan Q. 2010. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China. *Atmospheric Environment*, **44**: 174-181.

Hasui, Y. 1990. Neotectônica e aspectos fundamentais da tectônica ressurgente no Brasil. In: *SBG, Workshop sobre Neotectônica e Sedimentação Cenozóica Continental no Sudeste Brasileiro*. Belo Horizonte/MG. p. 1-31

Herut B., Starinsky A., Katz A. 1993. Strontium in rainwater from Israel: Sources, Isotopes and chemistry. *Earth and Planet*, 120:77-84.

Hounslow, A. 1995. *Water quality data: analysis and interpretation*. CRC Press LLC, Lewis Publishers, Boca Raton. 416 pages.

Instituto Brasileiro de Geografia E Estatística. 2010. Dados do censo 2010 publicados dia 11/04/2010.

Langmuir, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 601.

Manahan, S.E. (2009) *Environmental Chemistry*. 7th Edition, CRC Press, Boca Raton. Environmental Progress, 21, J13-J14.

Martorano, L. G.; Pereira, L. C.; Cesar, E. G. M.; Pereira, I. C. B. *Estudos climáticos do Estado do Pará, classificação climática (Köppen) e deficiência hídrica (Thornthwaite, Mather)*. Belém, PA: SUDAM; Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1993. 53 p. il.

Matta, M.A. da S. 2002. *Fundamentos hidrogeológicos para a gestão integrada dos recursos hídricos da Região de Belém/Ananindeua – Pará, Brasil*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 292p.

Mazor E. 2004. *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*. Third Edition Books in Soils Plants and the Environment. 453 p.

Négrel P.& Roy S. 1998. *Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study*.

Oliveira Filho O.B.Q & Galarza M.A. 2013. Investigação de Mistura de Águas entre o Sistema Barreiras e Pirabas com base na assinatura Isotópica de Estrôncio (Sr) e Hidrogeoquímica em Ananindeua, Belém e Backgrounds comparativos nos Backgrounds comparativos nos Municípios de Benevides e Capanema (PA). In. *Contribuições à Geologia da Amazônia*, 8:177-198.

Oliveira Filho, O.B.Q. 2012. *Investigação de Mistura de Águas entre o Sistema Barreiras e Pirabas com base na Assinatura Isotópica de Estrôncio (Sr) e Hidrogeoquímica em Ananindeua, Belém e Backgrounds em Benevides e Capanema, Pará*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 98 p.

Oliveira, S. P. 2017. *Aplicação da Composição Isotópica de Multielementos no Monitoramento Ambiental de Áreas Circunvizinhas as Barragens de Rejeito de Minas de Cobre: Caso Canaã dos Carajás*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 113p.

- Otobo A. O. 1995. *Caracterização de águas naturais sujeitas à influência da formação Pirabas-(PA)*. MS Dissertation, Belém, Pará, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. 118 p
- Palheta, E.S. de M. 2008. *Estudo da Compartimentação e Arcabouço Neotectônico da Ilha de Mosqueiro – Pará Empregado no Conhecimento Hídrico Subterrâneo*. Phd Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 269p.
- Paranhos, P.F. 2010. *Caracterização Hidroquímica do Sistema Aquífero Pirabas em Icoaraci, Região Metropolitana de Belém – Estado do Pará*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 106 p.
- Pinheiro, A.V.R. 2009. *Uso de Ferramentas Multidisciplinares na Avaliação de Vulnerabilidade e Risco a subsidência no meio Cárstico na cidade de Castanhal, Nordeste do Pará-Brasil*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 210p.
- Piper A.M., .1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Earth & Space Science News, Transactions - American Geophysical Union*, **25**. p. 914-928.
- Rao, Y. S.; Reddy, T. V. K.; Nayudu, P. T. 1997. Groundwater quality in the Niva river basin, Chittoor District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology* **32**:56–63.
- Rollinson H. 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific and Technical, England, 352 p.
- Rossetti D.F., Góes A.M., Souza L.S.B. 2001. Estratigrafia da sucessão sedimentar PósBarreiras (Zona Bragantina, Pará) com base em radar de penetração no solo. *Revista Brasileira de Geofísica*, **19**(2):113-130.
- Rossetti, D. F. (Org.); Góes, A. M. (Org.). 2004. *O Neógeno da Amazônia Oriental*. 1. ed. Belém: Editora Museu Goeldi. v. 1. 222 p.
- Rossetti, D. F. 1989. Estudo Paleoambiental e Estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-barreiras na região Bragantina, Nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, série Ciências da Terra, 1(1)
- Rossetti, D. F. 2006. Evolução Sedimentar Miocênica nos estados do Pará e Maranhão. *Geologia USP. Série Científica*, São Paulo, v. 6, p. 7-18.
- Rossetti, D.F. 2001. Late cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes. *Journal of South American Earth Sciences*, **14**, p.77-89.
- Schoeller, H. 1955. Geochemie des eaux Souterraines. *Revue de L'Institute Francais du Petrole*.[S.I.], **10**, p 230-244.
- Schoeller, H. 1962. Les eaux souterraines. *Paris: Masson In. Cie*. 642 p. capítulo 7.
- Serviço Geológico do Brasil. 2017. Sistemas de Informações de Águas Subterrâneas - SIAGAS. Rio de Janeiro,

Silva I. R. F. da. & Galarza Toro M.A. 2017. Caracterização hidrogeoquímica e isotópica ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) dos sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas Superior nos municípios de Castanhal e Santa Maria do Pará, estado do Pará. In: Lima A. M. M. de & Gorayeb P. S. de S. (org.). Contribuições à geologia da Amazônia. Belém, SBGeo-Núcleo Norte, v.10, p. 83-98.

Silva I. R. F. da. 2015. *Caracterização hidrogeoquímica e isotópica ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) dos sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas Superior nos municípios de Castanhal e Santa Maria do Pará, Estado do Pará*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 87 p.

Silva, L. S. 2016. *Contribuição ao conhecimento das formações Barreiras e Pirabas utilizando-se ferramentas da análise estrutural com vistas à aplicação em hidrogeologia*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 109 p.

Silva M. E. P. da. 2006. *Diagnóstico e planejamento de desenvolvimento do território rural do Nordeste Paraense*. Capanema, Ministério do Desenvolvimento Agrário, 134p.

Sioli, H. 1951. Estudo Preliminar das relações entre a geologia e a limnologia da zona Bragantina (PA). *Boletim Técnico do I.A.N., Belém*. 24: 67-76.

Sioli, H. 1960. Pesquisas limnológicas na região da Estrada de Ferro de Bragança, Estado do Pará. *Boletim Técnico do Instituto Agrônomo do Norte, Belém*. (37): 1-91.

Soares Jr., A.V., Hasui Y., Costa J.B.S., Machado F.B. 2011. Evolução do rifteamento e paleogeografia da margem Atlântica Equatorial do Brasil: Triássico ao Holoceno. *Geociências-UNESP*, **30**(4):669-692.

Sousa R. S., Menezes L. G. C., Felizzola J. F., Figueiredo R. O., Sá T. D. A., Guerra G. A. D. 2016 Água e saúde no município de Igarapé-Açu, Pará. *Saúde Soc.* [online], **25** (4): 1095-1107

Vasquez M.L. & Rosa-Costa L.T. da. (org.). 2008. Geologia e recursos minerais do Estado do Pará: Sistema de Informações Geográficas – SIG: texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará, escala 1:1.000.000. Belém: CPRM. 328p. 1 CD- ROM.

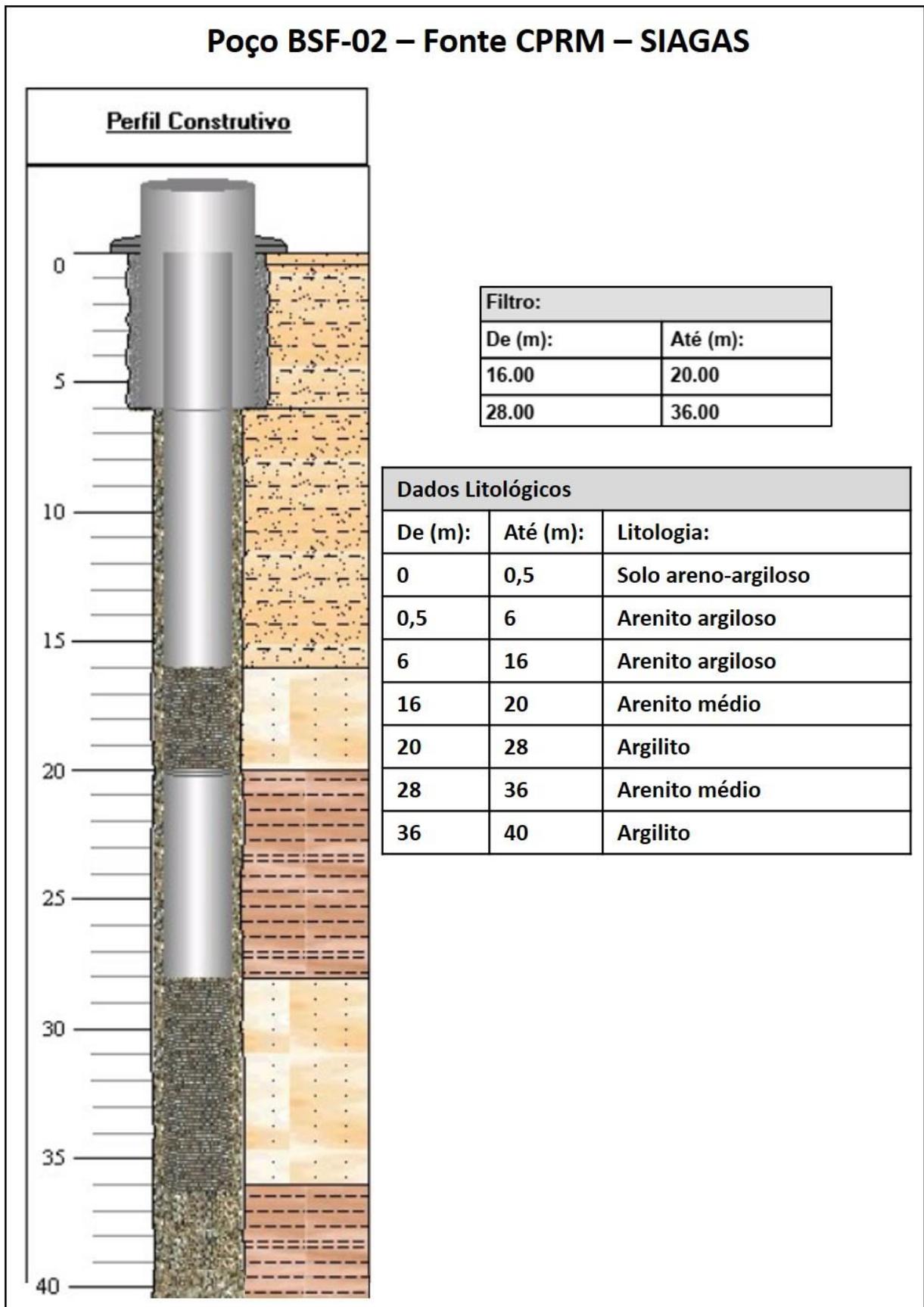
Xu Z., Li Y., Tang Y., Han G. 2009. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater at an urban site in Loess Plateau, Northwest China. *Atmospheric Research*, 94 (3): 481-490.

## APÊNDICE A: O PROCEDIMENTO DE LAVAGEM DOS CADINHOS DE TEFLON PARA ANÁLISE ISOTÓPICA

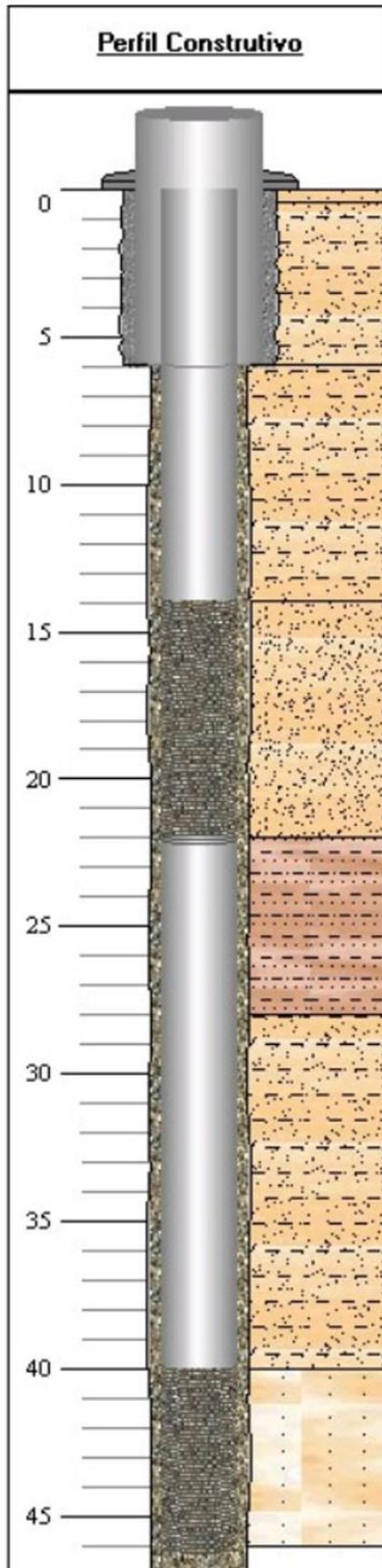
A rotina do Laboratório Pará-Iso (2017) é descrito a seguir, segundo Oliveira (2017):

- ✓ O material de teflon® foi lavado três vezes com água Milli-Q;
- ✓ Foi adicionado HCl 6 N no interior do recipiente e deixados por duas horas na chapa a 50° C;
- ✓ Os recipientes foram lavados três vezes com água Milli-Q;
- ✓ Após segunda etapa de lavagem com água Milli-Q , foram colocados por 48 horas em HNO<sub>3</sub> (monodestilado) 50% em chapa a 100 °C;
- ✓ Os recipientes foram lavados três vezes com água Milli-Q;
- ✓ Após terceira etapa de lavagem com água Milli-Q, os frascos ficaram por 12 horas com HNO<sub>3</sub> (bidestilado) 3% no interior do cadinho em chapa a 100 °C;
- ✓ Para finalizar foram lavados três vezes com água Milli-Q e depois colocados para secar em clean box.

ANEXO A – PERFIL CONSTRUTIVO E LITOLÓGICO DE ALGUNS POÇOS ESCOLHIDOS PARA AMOSTRAGEM.



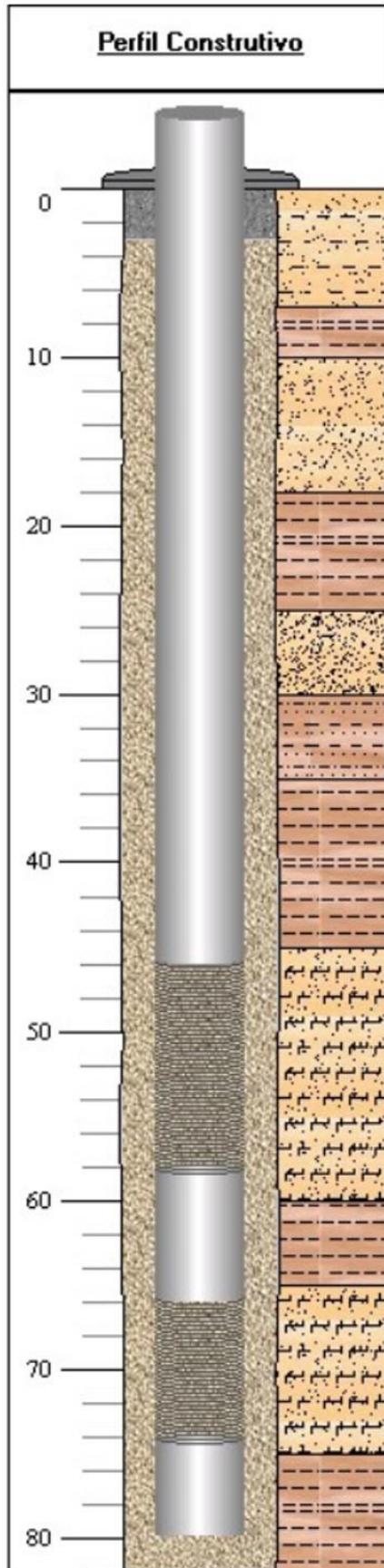
## Poço BSF-03 – Fonte CPRM – SIAGAS



Filtro:	
De (m):	Até (m):
14.00	22.00
40.00	46.00

Dados Litológicos		
De (m):	Até (m):	Litologia:
0	0,5	Solo areno-argiloso
0,5	6	Arenito argiloso
6	14	Arenito argiloso
14	22	Arenito fino
22	28	Argilito arenoso
28	40	Arenito argiloso
40	46	Arenito médio

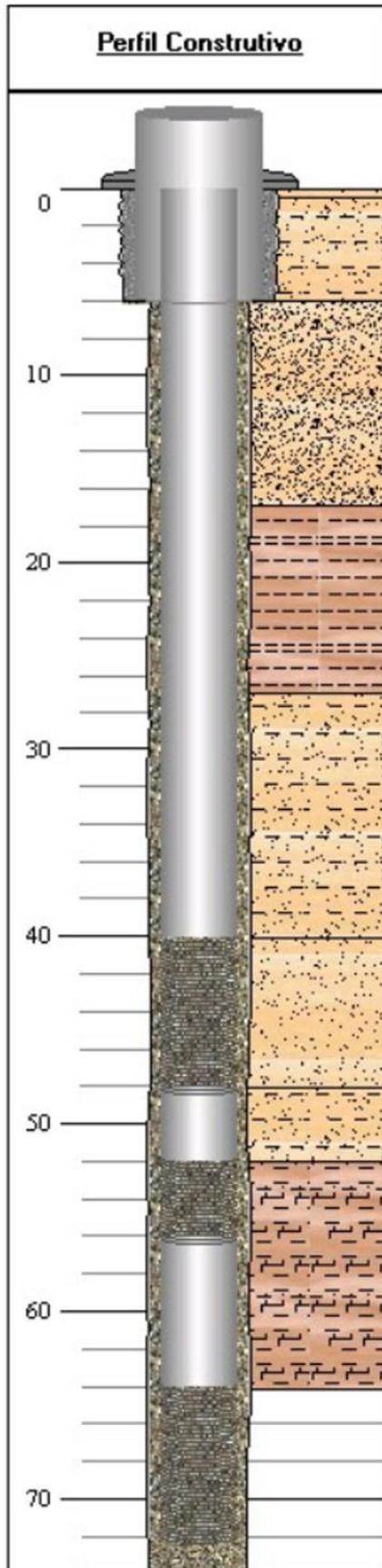
## Poço BSF-04 – Fonte CPRM – SIAGAS



Filtro:	
De (m):	Até (m):
46.00	58.00
66.00	74.00

Dados Litológicos		
De (m):	Até (m):	Litologia:
0	7	Areia argilosa
7	10	Argilite
10	18	Arenito fino
18	25	Argilite
25	30	Arenito muito fino
30	35	Argilite arenoso
35	45	Argilite
45	60	Arenito médio
60	65	Argilite
65	75	Arenito médio
75	82	Argilite

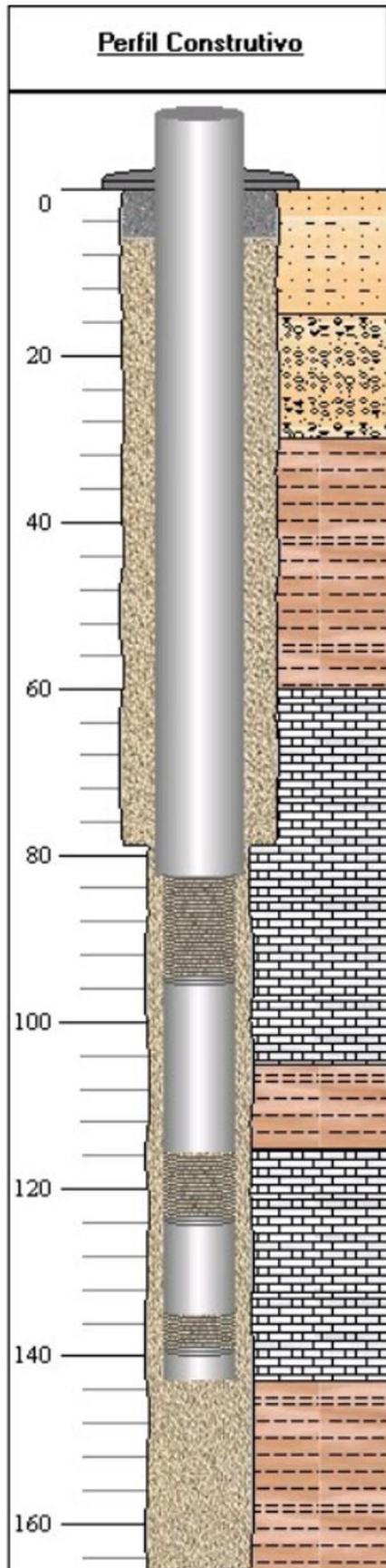
## Poço BIA-03 – Fonte CPRM – SIAGAS



Filtro:	
De (m):	Até (m):
40.00	48.00
52.00	56.00
64.00	72.00

Dados Litológicos		
De (m):	Até (m):	Litologia:
0	0,5	Solo areno-argiloso
0,5	6	Arenito argiloso
6	17	Arenito muito fino
17	27	Argilito
27	40	Arenito argiloso
40	48	Arenito médio
48	52	Arenito argiloso
52	64	Argilito calcífero

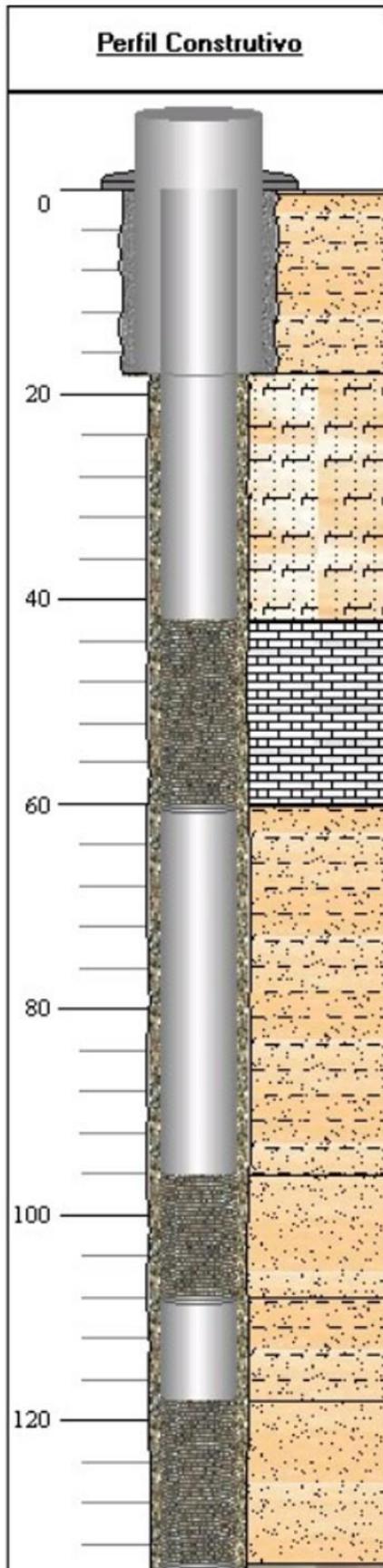
## Poço PIIA-01 – Fonte CPRM – SIAGAS



Filtro:	
De (m):	Até (m):
82.50	94.50
115.50	123.50
135.00	139.00

Dados Litológicos		
De (m):	Até (m):	Litologia:
0	15	Solo areno-argiloso
15	30	Arenito conglomerático
30	60	Argilito
60	105	Calcário
105	115	Argilito
115	143	Calcário
143	166	Argilito

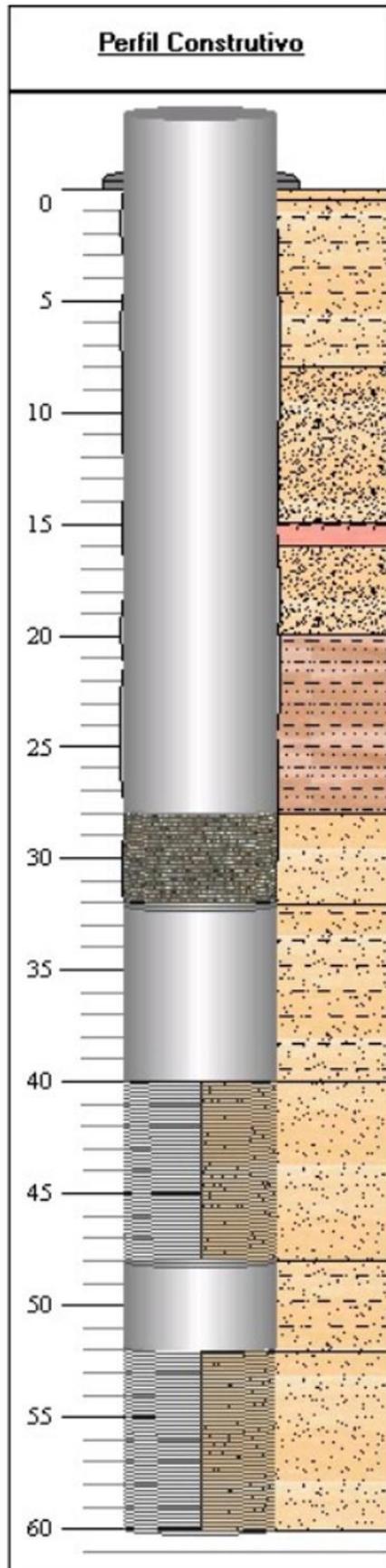
## Poço PsIA-02 – Fonte CPRM – SIAGAS



Filtro:	
De (m):	Até (m):
42.00	60.00
96.00	108.00
118.00	134.00

Dados Litológicos		
De (m):	Até (m):	Litologia:
0	0,5	Solo arenoso
0,5	18	Arenito argiloso
18	42	Arenito calcífero
42	60	Calcário
60	96	Arenito argiloso
96	108	Arenito médio
108	118	Arenito argiloso
118	134	Arenito médio
134	135	Argilito

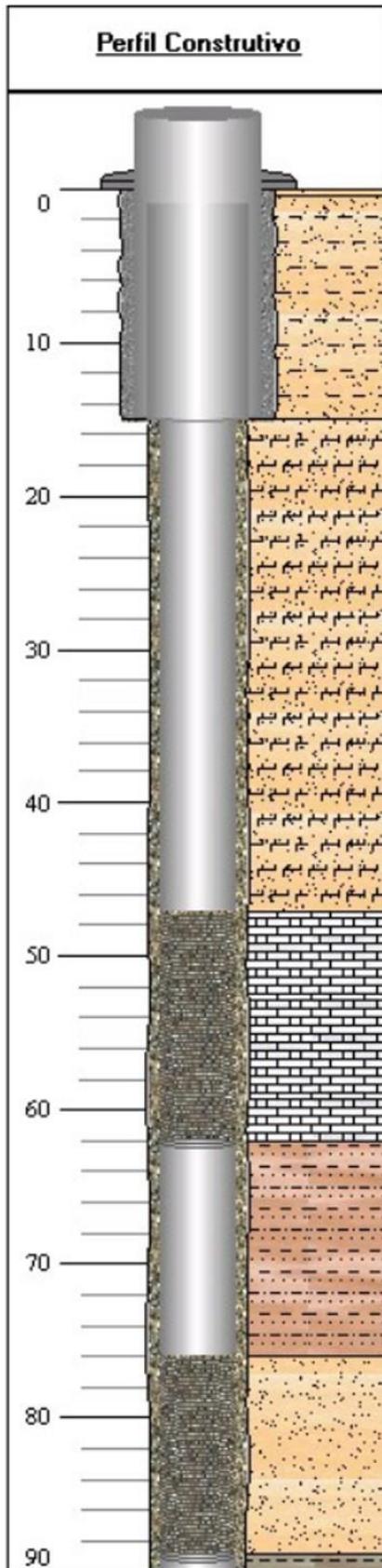
## Poço PsIA-04 – Fonte CPRM – SIAGAS



Filtro:	
De (m):	Até (m):
28.00	32.00
40.00	48.00
52.00	60.00

Dados Litológicos		
De (m):	Até (m):	Litologia:
0	0,5	Solo arenito-argiloso
0,5	8	Arenito argiloso
8	15	Arenito muito fino
15	16	Laterita
16	20	Arenito muito fino
20	28	Argilito arenoso
28	32	Arenito médio
32	40	Arenito argiloso
40	48	Arenito médio
48	52	Arenito argiloso
52	60	Arenito médio

## Poço PsIA-05 – Fonte CPRM – SIAGAS



Filtro:	
De (m):	Até (m):
47.00	62.00
76.00	89.00

Dados Litológicos		
De (m):	Até (m):	Litologia:
0	0,5	Solo arenoso
0,5	15	Arenito argiloso
15	47	Arenito calcífero
47	62	Calcário
62	76	Argilito arenoso
76	89	Arenito médio
89	90	Argilito

ANEXO B – TABELA DE VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÁXIMA PERMITIDA PELA RESOLUÇÃO 396/2008 DO CONAMA.

	Consumo Humano	Irrigação
	µg.L-1	
Alumínio	200	5.000
Antimônio	5	
Arsênio	10	
Bário	700	
Berílio	4	100
Boro	500	500
Cádmio	5	10
Chumbo	10	5.000
Cloreto	250.000	100.000-700.000
Cobalto		50
Cobre	2.000	200
Crômio	50	100
Ferro	300	5.000
Fluoreto	1.500	1.000
Lítio		2.500
Manganês	100	200
Merúrio	1	2
Molibdênio	70	10
Níquel	20	200
Nitrato	10.000	
Prata	100	
Selênio	10	20
Sódio	200.000	
STD	1.000.000	
Sulfato	250.000	
Zinco	5.000	2.000