

Composição isotópica ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) das águas subterrâneas dos municípios de Feira da Mata e Santana (BA)

Manuel Vítor Portugal Gonçalves^{1*}
Rodrigo Alves Santos¹
Antônio Bomfim da Silva Ramos Junior¹
Flavio Souza Batista¹
Manoel Jerônimo Moreira Cruz¹
Alexandre Barreto Costa²
Mônica Pringsheim da Cunha³

¹Instituto de Geociências
Universidade Federal da Bahia (UFBA).
Rua Barão de Geremoabo S/N, Campus Ondina
Salvador BA Brasil
CEP 40170-115

²Instituto de Física
Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Rua Caetano Moura, 123 Federação
Salvador BA Brasil
CEP 40210-340

³Instituto Federal da Bahia (IFBA)
Rua Emídio dos Santos, s/n Barbalho
Salvador BA Brasil
CEP 40301-015

* Autor correspondente
hidrovitor81@gmail.com

RESUMO

Esta pesquisa pretendeu caracterizar a composição isotópica das águas subterrâneas dos municípios de Feira da Mata e de Santana, no oeste da Bahia, Brasil. Foram coletadas águas em quinze poços perfurados nas rochas pelito-carbonáticas do Grupo Bambuí. As variáveis físico-químicas foram mensuradas *in situ*, por meio de sonda multiparâmetros, os cátions por ICP-OES e os ânions por titrimetria e espectrofotometria. Os valores da razão isotópica em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ destacaram o papel da recarga pelas chuvas locais, infiltração rápida e pouca evaporação. Também, revelaram que as águas subterrâneas de Santana foram as mais evaporadas. A composição isotópica em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ foi relacionada a um pequeno tempo de residência da água no aquífero, predominando valores similares a assinatura isotópica das plantas de ciclo fotossintético C_4 e das rochas carbonáticas. Esta tendência foi corroborada pela caracterização hidroquímica. A análise de agrupamentos mostrou que os grupos hidroquímicos se distinguiram quanto aos valores da mineralização, saturação da solução nos minerais calcita e dolomita e razão isotópica em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nas amostras de Feira da Mata ou de Santana. As alterações nestas variáveis acompanham a evolução geoquímica das águas bicarbonatadas cálcicas para as bicarbonatadas ou cloretadas sódicas, a partir das reações de troca de bases e da circulação da água no aquífero. A integração dos resultados isotópicos, razões geoquímicas, índice de saturação e a estatística multivariada revelou a relevância do intemperismo químicos de carbonatos e pelitos à qualidade da água.

Palavras-Chave: Isótopos Estáveis; Análise de Agrupamentos; Tipos Hidroquímicos; Aquífero Bambuí.

ABSTRACT

This research aimed to characterize the isotopic composition of the groundwater of the municipalities of Feira da Mata and Santana, in western Bahia, Brazil. Water was collected in fifteen wells drilled in the pellet-carbonate rocks of the Bambuí Group. The physico-chemical variables were measured *in situ*, using multiparameter probes, cations by ICP-OES and anions by titrimetry and spectrophotometry. The values of the isotopic ratio in $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ indicated the role of recharge by local rains, rapid infiltration and low evaporation. The groundwater of the municipality of Santana was the most evaporated. The isotopic composition in $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ suggested a small residence time of the water in the aquifer, predominating values similar to the isotopic signature of plants of photosynthetic cycle C_4 and carbonic rocks. The analysis of clusters showed that the hydrochemical groups were distinguished in relation to the values of the mineralization, saturation of the solution in the minerals calcite and dolomite and the isotopic composition in $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ the samples of Feira da Mata or of Santana. The changes in these variables accompany the geochemical evolution of the bicarbonated calcium waters to the bicarbonate or sodium chlorate, from the base exchange reactions and the groundwater circulation in the aquifer. The integration of isotopic results, geochemical reasons, saturation index and multivariate statistics revealed the relevance of chemical weathering of carbonates and pellets to water quality.

Keywords: Stable Isotopes; Analysis of Clusters; Hydrochemical Types; Bambuí Aquifer.

1. INTRODUÇÃO

A investigação hidrogeológica ou hidrogeoquímica de aquíferos cársticos exige a aplicação conjunta de métodos diversos, por conta das incertezas associadas à carstificação (SILVA JUNIOR; CUSTODIO, 2010). A razão isotópica da molécula da água representa um método de estudo da zona insaturada em meios cársticos, porque esta não muda na interação água-rocha sob baixas temperaturas, propiciando a utilização na hidrológica dos isótopos estáveis como traçadores físicos (BAKALOWICZ, 1995; KOHFAHL *et al.*, 2008; SÁNCHEZ *et al.*, 2015). Os isótopos estáveis da molécula da água, e dos elementos dissolvidos, a exemplo do carbono inorgânico dissolvido informam quanto a recarga, circulação e tempo de residência da água no aquífero (CLARK; FRITZ, 1997; YOSHIMURA *et al.*, 2001).

Craig (1957) e Dansgaard (1964) investigaram as correlações entre as razões isotópicas do oxigênio e hidrogênio, e avaliaram os principais fatores ou “efeitos” passíveis de influenciarem a razão isotópica da água meteórica. Destacaram os efeitos da temperatura, sazonalidade, quantidade das chuvas, latitude e da variável distância da costa. Estes “efeitos” se relacionam a retirada da umidade da atmosfera decorrente do resfriamento da massa de ar, em que a temperatura é um fator preponderante.

Craig (1957) e Dansgaard (1964) obtiveram a curva para as águas meteóricas, cuja reta é $\delta D = 8 \delta^{18}O + d$, sendo o “excesso de deutério” (d) de 10‰ para a linha meteórica global (LMG). O excesso de deutério reflete o fracionamento cinético, processos de não-equilíbrio, as condições meteorológicas e a distância de fontes evaporativas de origem das precipitações (MERLIVAT; JOUZEL, 1979; ARMENGAUD *et al.*, 1998). A razão isotópica empobrece quanto ao isótopo pesado

em função da distância da fonte de vapor. O efeito quantidade decorre da variabilidade sazonal da intensidade das precipitações atribuída à influência da temperatura sobre a trajetória da massa de ar, ou do “excesso de deutério”.

Nesta perspectiva, a aplicação de métodos e técnicas hidroquímicos auxilia, igualmente, o gerenciamento da qualidade da água de aquíferos cársticos. Segundo Liu *et al.* (2015), o conhecimento sobre a origem e o comportamento de ions principais (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) na água subterrânea permite a compreensão da geoquímica. A composição hidrogeoquímica de meios cársticos varia em função de diversos fatores, a exemplo do tempo de residência, distância percorrida, mineralogia e geologia das rochas encaixantes do aquífero (MORAL *et al.*, 2008). Segundo Güler *et al.* (2002) e Ghesquière *et al.* (2015), a aplicação integrada de técnicas químicas, isotópicas e estatísticas contribuem para a investigação hidrogeoquímica uma vez que disponibilizam informações sobre a evolução composição química das águas subterrâneas, a interação água-rocha e fluxo subterrâneo.

Nos municípios de Feira da Mata e Santana, na Bahia (Figura 1), a rede de poços tubulares perfurados nas rochas pelito-carbonáticas do Grupo Bambuí, do Aquífero Bambuí, contribuem para o abastecimento público, especialmente nas áreas periféricas e rurais. Nestes municípios, as informações hidrogeoquímicas ainda são insuficientes para os planejadores da saúde e para o gerenciamento da qualidade da água. Esta pesquisa pretendeu conhecer a composição isotópica das águas subterrâneas dos municípios de Feira da Mata e de Santana, na área cárstica do oeste do Estado da Bahia, Brasil.

2. ASPECTOS CLIMÁTICOS E HIDROGEOLÓGICOS

Os municípios de Feira da Mata e de Santana se inserem na província cárstica do oeste do rio São Francisco, no oeste do Estado da Bahia (Figura 1). Feira da Mata possui uma área de 1.176,1 km², com população de 6.184 habitantes e Produto Interno Bruto (PIB) na ordem de 29.951 mil reais. Santana têm 1.820,20 km² de extensão, uma população de 24.750 habitantes e PIB de 130.550 mil reais (IBGE, 2010).

A Figura 2 mostrou as médias mensais das precipitações nas estações meteorológicas de Bom Jesus da Lapa, Carinhanha e Santa Maria da Vitória na Bahia. Os municípios de Feira da Mata e de Santana apresentam classificação climática variando entre subúmido a semiárido, temperatura média anual de 24,3 °C e precipitações médias de 813 a 1.085 mm/ano, concentrada entre os meses de novembro a

abril, com estiagem entre os meses de maio a outubro (INMET, 2016).

Na geologia regional, destacam-se as rochas neoproterozóicas pelito-carbonáticas do Grupo Bambuí, depositadas sobre o embasamento gnáissico-migmatítico, Arqueano-Paleoproterozóico (MISI *et al.*, 2011). Nos municípios de Feira da Mata e Santana afloram, localmente,

dolomitos da Fm. Sete Lagoas, ou da Fm. Lagoa do Jacaré, e os pelitos (siltitos, folhelhos, argilitos, ardósias) com calcários subordinados, da Fm. Serra de Santa Helena ou da Fm. Serra da Saudade. Também, podem ser encontradas coberturas detriticas e aluviais Tércio-quaternários e arenitos cretáceos do Grupo Urucuia.

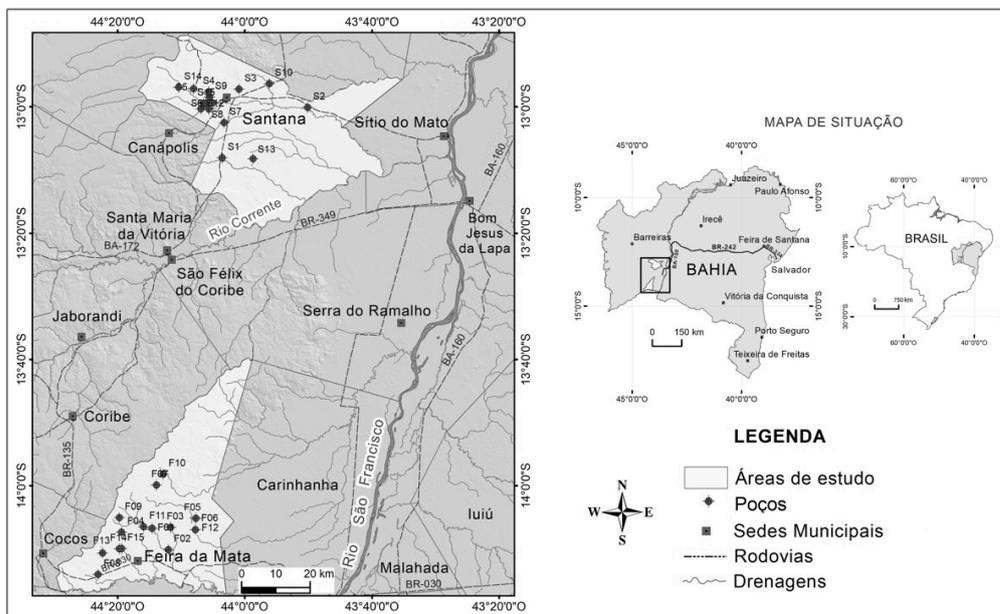


Figura 1
Mapa de localização e situação dos municípios de Feira da Mata e Santana. Fonte: IBGE/SEI (2008).

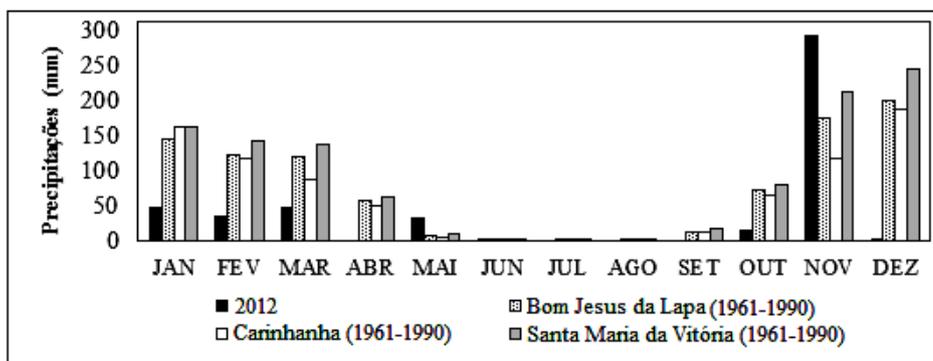


Figura 2
Distribuição da média mensal das precipitações na estação meteorológica de Bom Jesus da Lapa, Carinhanha e Santa Maria da Vitória, Bahia. Fonte: Síntese dos dados da INMET (2016).

Os poços tubulares perfurados em Feira da Mata e Santana (Figura 1) cortam as litofácies do Grupo Bambuí, que hospedam o Aquífero Bambuí, cujas águas complementam o abastecimento público. Estes municípios se inserem no subdomínio hidrogeológico cárstico do oeste do rio São Francisco, na Bahia, definido pela precipitação média superior a 800 mm/ano, segundo a classificação de Negrão (2007). Este subdomínio hidrogeológico cárstico ocorre parcialmente coberto pelos arenitos cretáceos,

que hospedam o Aquífero Urucuia, e contribui, junto às chuvas locais, para a recarga do Aquífero Bambuí. A direção preferencial do fluxo subterrâneo segue de oeste para leste, na direção do rio São Francisco (Figura 3). Verifica-se, em destaque, a Serra do Ramalho, um importante divisor de águas regional, e uma direção secundária de fluxo, que se desloca de oeste para sudeste, na direção do rio Carinhanha.

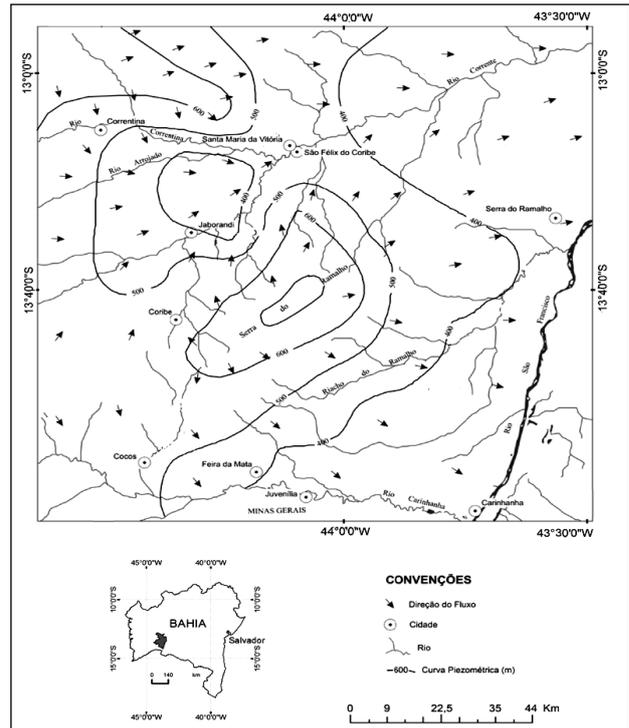


Figura 3

Mapa das superfícies potenciométrica no oeste da Bahia. Fonte: Modificado de Camurugy (2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COMPOSIÇÃO E MODELAGEM HIDROQUÍMICA

Foram coletadas águas de 15 poços tubulares perfurados nas rochas do Aquífero Bambuí (estiagem). Foram determinados, *in situ*, as variáveis pH (potencial hidrogeniônico), condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos (STD), com auxílio de uma sonda multiparâmetros, e tomadas alíquotas para as análises laboratoriais, realizadas no Laboratório do Plasma da Universidade Federal da Bahia (UFBA). As alíquotas foram armazenadas em recipientes de polietileno (0,5L e 1L) e de âmbar (100 mL), segundo as orientações da APHA (1995). As alíquotas de 0,5 L passaram pela adição de ácido nítrico até pH < 2 e filtro de acetato de celulose 0,45µm para as análises de cátions (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺). As alíquotas de 1 L permaneceram *in natura*, para as análises dos ânions (CO₃²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻). As alíquotas

de 100 mL foram usadas nas análises de isótopos estáveis (δ¹⁸O, δ²H).

As análises de cátions foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em duplicata, 20% de triplicatas. E, as leituras dos ânions foram realizadas por titrimetria (HCO₃⁻, Cl⁻) e espectrofotometria (SO₄²⁻) no Laboratório do Plasma da UFBA. Também, a utilização do software PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) permitiu o cálculo do índice de saturação (IS) e da especiação das amostras, que foram agrupadas como subsaturada (IS < -0,5), em equilíbrio químico com a solução (IS: -0,5 e 0,5) e supersaturada (IS > 0,5). Merkel & Planer-Friedrich (2012) sugeriram a admissão de valores do IS superiores ao intervalo 0±0,5, por conta das incertezas do cálculo deste ou da constante de equilíbrio do mineral dissolvido e análises químicas.

3.2 ISÓTOPOS AMBIENTAIS

A razão isotópica foi obtida por espectrometria de massa da razão isotópica

(IRMS-MS), segundo a *International Atomic Energy Agency* (IAEA), no Laboratório de

Física Nuclear Aplicada (UFBA), pelos métodos: i) razão deutério-hidrogênio (D/H) (BRAND *et al.*, 2000); ii) razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (EPSTEIN; MAYEDA, 1953); e da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido (CID) (CRAIG, 1957). Obteve-se a razão isotópica das amostras a partir do desvio em relação à razão do padrão internacional dos isótopos estáveis da molécula da água ($\delta^{18}\text{O}$,

$\delta^2\text{H}$) (V-SMOW), ou carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) (V-PDB), na notação de delta (δ) por mil (‰), com uma incerteza admitida de 0,05‰ (Equação 1).

$$\delta(\text{‰}) = \left[\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right] \times 1000 \quad \text{Eq. 1}$$

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística contemplou uma abordagem descritiva e inferencial com auxílio de testes diversos, como os testes de normalidade (*Shapiro-Wilk*), o teste de comparações múltiplas paramétrica (*Teste t*) ou não-paramétrica (*Mann-Whitney*), com um nível de significância de 0,05%, e a aplicação da técnica de análise de agrupamentos (*cluster analysis*). Esta técnica estatística multivariada utiliza a similaridade entre os indivíduos para classificar as amostras hierarquicamente em grupos, admitindo todas as variáveis

determinadas para cada indivíduo (LANDIM, 2011). Também, foi escolhida a distância euclidiana como medida de distância ou similaridade entre os pontos amostrais, junto com o método de Ward, para análise da ligação entre os grupos. O sumário estatístico e as saídas gráficas foram auxiliados pelos seguintes programas: STATISTICA 7.0 (box-plot, *cluster analysis*), BioEstat 5.3 (análise descritiva e teste de *Shapiro-Wilk*) e InStat 3 (testes de comparações múltiplas).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ISÓTOPOS ESTÁVEIS

As medidas dos isótopos estáveis da molécula da água foram negativas, cujos valores da razão isotópica mostraram-se empobrecidas em relação aos padrões V-SMOW e V-PDB (Tabela 1), sendo atribuído à progressiva depleção dos isótopos pesados

pelo efeito continental, segundo Gat (1971). Propõem-se que as águas superficiais do Oceano Atlântico Subtropical seriam a fonte de umidade, a partir do deslocamento dos vapores de água oceânica carregados na direção de leste para oeste.

Tabela 1 - Resultado das análises de parâmetros hidroquímicas e isótopos ambientais das amostras de água subterrânea coletada na campanha de 2012, nos municípios de Feira da Mata e Santana (BA).

Parâmetro	Feira da Mata							Santana						
	Mín.	Máx.	Média	Mediana	EP	CV (%)	Valor de p*	Mín.	Máx.	Média	Mediana	EP	CV (%)	Valor de p*
$\delta^2\text{H}$ (‰)	-28.30	-19.00	-24.26	-25.50	0.75	-11.94	0.30**	-30.20	-21.20	-24.68	-23.83	0.66	10.35	0.38**
$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-4.38	-3.62	-4.20	-4.20	0.09	-7.88	0.20**	-4.68	-3.62	-4.17	-4.19	0.08	7.85	0.62**
d (‰)	4.48	15.04	8.89	8.16	0.87	38.00	0.39**	1.83	15.49	9.12	9.11	1.10	46.00	0.51**
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	-14.20	-6.67	-12.44	-13.40	0.64	19.86	0.008*	-15.20	-3.36	-9.39	-10.04	1.06	43.58	0.26**

EP: erro padrão; CV: coeficiente de variação; * teste de normalidade de Shapiro-Wilk; **Distribuição gaussiana; ***Distribuição não gaussiana.

Os diagramas do tipo *boxplot* da Figura 4 mostraram a similaridade na distribuição da razão isotópica das amostras de água subterrânea, reportando-se a mesma origem e semelhante condições de recarga. Considerando a distribuição gaussiana, como foi apresentado na Tabela 1, os resultados do teste *t* de Student revelaram que as médias das variáveis isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ ($p=0,85$) e $\delta^2\text{H}$

($p=0,68$) não diferiram entre as amostras dos municípios de Feira da Mata e Santana. De acordo com Data *et al.* (1996) e Kohfahl *et al.* (2008), a razão isotópica da molécula da água subterrânea não muda na interação água-rocha sob baixas temperaturas, o que permite a obtenção de informações adicionais relativas a recarga, a circulação e ao tempo de residência da água no aquífero.

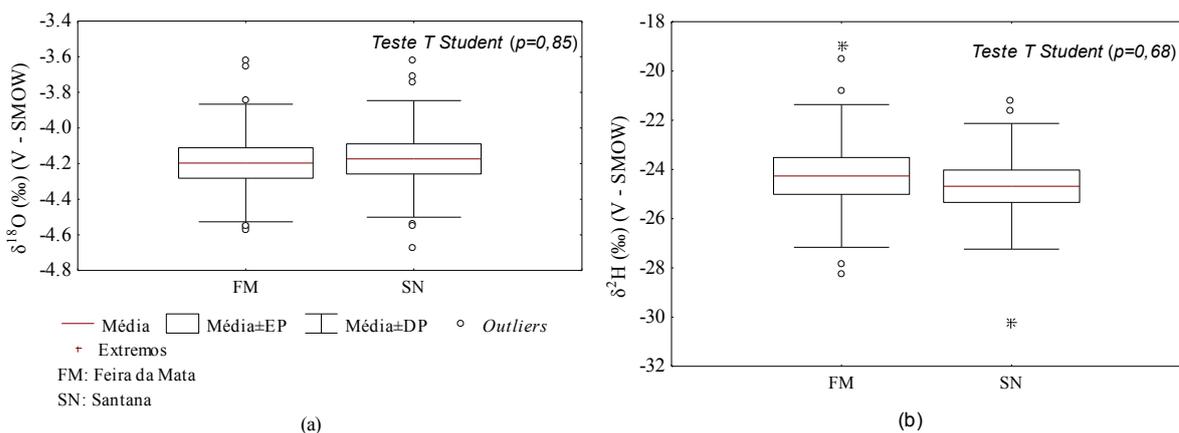


Figura 4
Diagramas *boxplot* aplicados na comparação de parâmetros isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$).

Os valores do *d-excess*, “excesso de deutério” (*d*) se distribuíram entre 4,48 e 15,04‰ nas águas subterrâneas de Feira da Mata e entre 1,83 e 15,49‰ nas amostras de Santana (Tabela 1), em que *teste t de Student* indicou não haver diferença estatística significativa entre as amostras de Feira da Mata e Santana ($p=0,02$). Esta similaridade entre as amostras destes municípios destacou a relevância das chuvas e do clima para a recarga do aquífero e razão isotópica das águas do Aquífero Bambuí. A recarga dos aquíferos ocorrem sobretudo durante os eventos de precipitações meteóricas mais intensas.

A Figura 5 apresenta o diagrama $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ para as amostras coletadas no período de

estiagem, tendo as amostras de Feira da Mata uma reta de ajuste linear expressa pela equação: $\delta\text{D} = 7,0 \delta^{18}\text{O} + 5,2$, com coeficiente de correlação (*r*) de 0,81 e coeficiente de determinação (R^2) = 0,6. Nas amostras de Santana, a reta obtida foi $\delta\text{D} = 6,5 \delta^{18}\text{O} + 2,5$ ($r = 0,83$; $R^2 = 0,71$). Também, a equação da reta representativa da totalidade dos dados amostrais ($n=30$) foi dada na equação $\delta\text{D} = 7,1 \delta^{18}\text{O} + 3,2$. Os coeficientes angulares destas retas foram inferiores a inclinação da Linha Meteórica Global (LMG). Propõem-se que a razão isotópica das águas subterrâneas de Feira da Mata refletiria a influência do epicarste da Serra do Ramalho, alto topográfico regional, sobre as condições de recarga do aquífero.

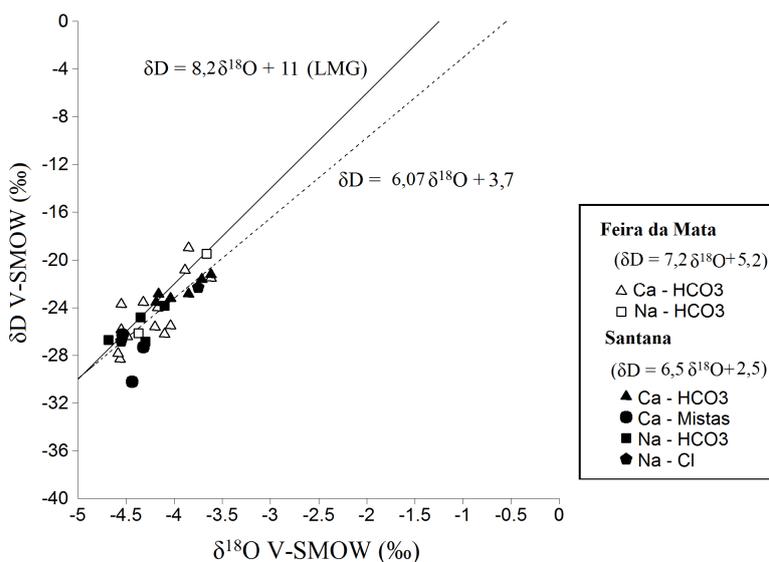


Figura 5
Diagrama da razão isotópica $\delta^{18}\text{O}$ x δD para as amostras (linha meteórica de Rozanski *et al.*, 1993).

Lousada & Campos (2011) obtiveram a reta dada pela equação $\delta\text{D}=7,6 \delta^{18}\text{O} +10,2$ da razão isotópica das chuvas de Brasília. Bedmar e Silva (1980) encontraram a reta $\delta\text{D}=6,21 \delta^{18}\text{O}$

+ 2,6 ($r^2=0,55$) para as águas subterrâneas do Aquífero Bambuí no norte de Minas Gerais. Neste aquífero cárstico, no oeste da Bahia, Camurugy (2009) encontrou a reta $\delta\text{D} = 7,41$

$\delta^{18}\text{O} + 8,92$ ($r=0,9$; $R^2=0,8$). Bedmar *et al.* (1980) e Villanueva *et al.* (2014) obtiveram respectivamente as retas de ajuste linear $\delta\text{D} = 6,15 \delta^{18}\text{O} + 3,05$ ($R^2=0,86$) e $\delta\text{D} = 6,6 \delta^{18}\text{O} + 2,1$ ($R^2 = 0,96$) nas águas do subterrâneas dos domínios cársticos da Bacia de Irecê-Iraquara, centro-norte da Bahia, no domínio do clima semiárido.

Verificou-se a similaridade entre a inclinação da reta representativa do Aquífero Bambuí, no oeste da Bahia, e os dados de Camurugy (2009), Bedmar *et al.* (1980) e Lousada e Campos (2011). As inclinações destas retas de ajuste linear, excetuando-o o coeficiente angular da reta das amostras de Santana, diferiram dos valores do coeficiente angular das retas de ajuste linear que foram encontradas tanto no Aquífero Bambuí, no norte de Minas Gerais, quanto nos domínios cársticos da Bacia de Irecê.

Os valores do coeficiente angular das retas de ajuste linear para a razão isotópica das amostras de Feira da Mata (7,2) e Santana (6,5), no contexto do Aquífero Bambuí, na Bahia, foram ligeiramente inferiores a inclinação da Linha Meteorica Global (LMG): $\delta\text{D} = 8,2 \delta^{18}\text{O} + 11,27$. Apreendeu-se que as amostras do Aquífero Bambuí na Bahia

tiveram uma origem nas águas meteóricas, que sofreram ligeira evaporação durante a infiltração rápida nas unidades aquíferas pelas feições cársticas. Observou-se que as amostras de Santana sofreram maior evaporação durante a infiltração no aquífero.

Os valores da razão isotópica do carbono inorgânico dissolvido ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) oscilaram de -14,2 a -6,7‰ (V-PDB) nas amostras de Feira da Mata e variaram de -15,2 a -3,26‰ nas amostras de Santana (Tabela 1). Os diagramas do tipo *boxplot* da Figura 6 mostraram que as amostras de Santana foram mais mineralizadas e tiveram os maiores teores do cloreto e os mais baixos valores do bicarbonato. Também, mostraram-se mais enriquecidas quanto ao isótopo pesado do carbono inorgânico dissolvido ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$). O resultado do teste de *Mann-Whitney* confirmou, após verificar um padrão de distribuição não gaussiana dos dados, que os valores das medianas da razão isotópica em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ($p=0,004$), e das variáveis STD ($p=0,009$), íons cloreto ($p=0,004$) e dos íons bicarbonato ($p<0,0001$) diferiram significativamente ente as amostras de água subterrânea dos municípios de Feira da Mata e Santana.

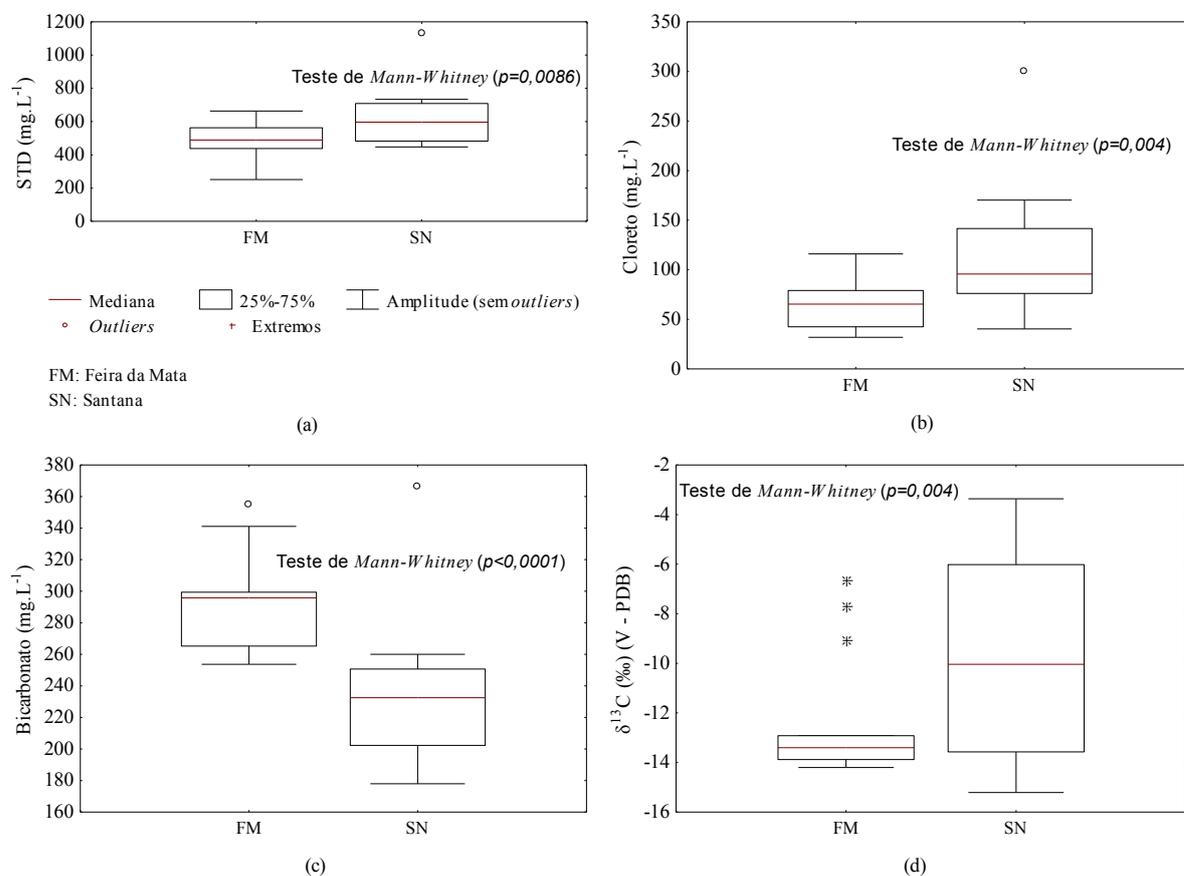


Figura 6
Diagramas *boxplot* aplicados na comparação de parâmetros químicos (a, b e c) e isotópicos (d).

Pacheco (2012) obteve valores em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ entre -21 e -4,9‰ (V-228 PDB) para amostras de água subterrâneas do Distrito Federal (DF), no contexto do Aquífero Bambuí. Cabral (1978), Santos (2008) e Villanueva *et al.* (2014) obtiveram valores em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ entre -16,5 e -0,7‰ (V-PDB) para as águas subterrâneas dos domínios cársticos da Bacia de Irecê, na parte centro-norte da Bahia. Neste estudo, os valores da razão isotópica em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ foram similares aos resultados obtidos na região de Irecê, entretanto diferiram dos valores isotópicos em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ do Aquífero Bambuí do Distrito Federal.

Predominaram nas amostras de águas subterrâneas dos municípios de Feira da Mata (73%) e Santana (53%) valores da razão isotópica em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de -15 a -10‰ (V-PDB), que se reportaram a interação da água meteórica com a fração orgânica do solo durante a infiltração destas no aquífero, representando as águas de menor tempo relativo de residência. Observou-se, na pesquisa de campo, a presença de pastos, plantas do Cerrado, com via fotossintética de Hatch-Slack (C_4), contato Cerrado-Caatinga (C_3) e de metabolismo das crassuláceas (CAM) nas xerófitas próximo ao rio São Francisco. Os

sinais isotópicos em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ do solo e da vegetação local são similares, variando de -15 a -10‰ e média de -12,5‰ (V-PDB) nas plantas C_4 , sendo \pm -17‰ nas plantas CAM (MARTINELLI *et al.*, 2009).

Nas amostras de água subterrânea, também houveram valores da razão isotópica em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mais enriquecidos no isótopo pesado, que variaram de -10 a -6‰ (V-PDB) no município Feira da Mata (27%) e valores que oscilaram entre -10 e -3,36‰ (V-PDB) no município de Santana (47%). Estes valores reportam-se principalmente a relevância da interação água-rocha como fonte de carbono inorgânico dissolvido, a partir da dissolução dos minerais constituintes das rochas que hospedam o Aquífero Bambuí, especialmente das fases minerais calcita e dolomita. Misi *et al.* (2007) obtiveram valores em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de \pm -4‰ (V-PDB) na Fm. Sete Lagoas e de -5 a 14‰ (V-PDB) na Fm. Lagoa do Jacaré. Estas formações são constituídas principalmente pelos calcários e dolomitos do Grupo Bambuí. Esta assinatura isotópica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) apresentou relevância principalmente nas amostras do município de Santana e reportaram-se as águas subterrâneas de maior tempo relativo de residência no aquífero.

4.2 HIDROGEOQUÍMICA E ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

Foi aplicada a técnica de análise de agrupamento para a classificação das amostras em grupos, com auxílio da observação visual de um dendograma, inserindo-se as fácies hidroquímicas (Figura 7). A linha de corte (tracejada) marcada nos dendogramas referente aos municípios de Feira da Mata ou de Santana ressalta a distância de 50. Amostras

situadas abaixo desta linha pertencem à mesma categoria, marcadas com G1 e G2. O aumento da mineralização das amostras refletiu a circulação da água no aquífero representada pela evolução geoquímica das águas bicarbonatadas cálcicas (Ca-HCO_3) para as águas bicarbonatadas sódicas (Na-HCO_3) ou para as águas cloretadas sódicas (Na-Cl).

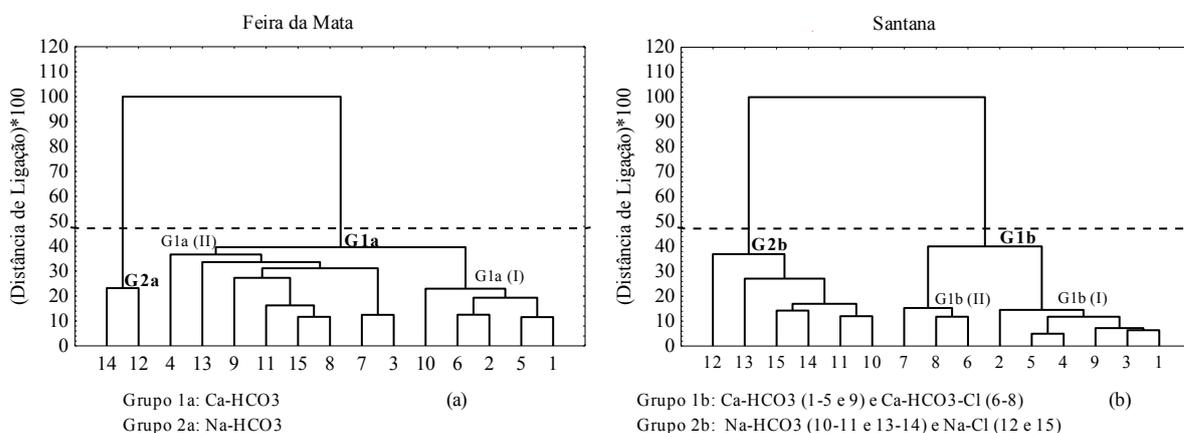


Figura 7 Dendograma e classificação hidroquímica das amostras de Feira da Mata (a e c) e de Santana (b e d).

A Tabela 2 mostrou que as diferenças no grau de mineralização, pH, saturação dos minerais calcita e dolomita e valores da razão isotópica em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ foram os responsáveis para a formação das dos grupos hidroquímicos nos municípios de Feira da Mata (G1a e G2a) e Santana (G1b e G2b). As razões geoquímicas $r\text{Na}^+/r\text{Ca}^{2+}$ e $r\text{HCO}_3^-/r\text{Ca}^{2+}$ indicaram a mesma tendência, reportando-se a adição dos íons Na^+ e rHCO_3^- à solução pelo intemperismo químico dos pelitos e reações de troca de bases com a

remoção concomitante do íon Ca^{2+} . Nas amostras de Feira da Mata, verificou-se que o aumento da saturação da solução em calcita e dolomita acompanhou a evolução hidroquímica (G1a \rightarrow G2a). Os valores dos índices de saturação das fases minerais apresentam uma tendência geral de aumentarem da zona de recarga para a de descarga, sendo ainda mais evidente em meios cársticos (SANTOS, 2017).

Tabela 2 - Análise de agrupamento, classificação hidroquímica, variáveis pH, STD, índices de saturação (IS), razões geoquímicas e razão isotópica do carbono inorgânico dissolvido das amostras de Feira da Mata e Santana.

Poço	Fácies	STD (mg.L ⁻¹)	pH	IS Calcita	IS Dolomita	IS Gipsita	IS Anidrita	IS Halita	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (‰)	$[\text{rCl}^- - (\text{rNa}^+ + \text{rK}^+)/\text{rCl}^-]$	$\text{rNa}^+/\text{rCa}^{2+}$	$\text{rHCO}_3^-/\text{rCa}^{2+}$	$\text{rCl}^-/\text{rCl}^- + \text{HCO}_3^-$
Grupo G1 a (I): Amostras de município de Feira da Mata													
F01	Ca-HCO ₃	438.75	7.7	0.74	0.75	-2.16	-2.19	-8.08	-14.20	0.21	0.06	0.83	0.21
F02	Ca-HCO ₃	508.95	8.0	0.99	1.33	-2.20	-2.23	-7.35	-13.27	0.37	0.14	0.74	0.37
F05	Ca-HCO ₃	358.48	7.4	0.58	0.25	-2.05	-2.05	-8.11	-13.59	0.20	0.04	0.63	0.20
F06	Ca-HCO ₃	461.50	7.4	0.38	0.14	-2.34	-2.37	-7.62	-13.87	0.30	0.11	0.80	0.30
F10	Ca-HCO ₃	252.01	7.5	0.39	0.25	-2.09	-2.14	-8.20	-3.36	0.18	0.07	0.89	0.18
	Média	403.94	7.60	0.62	0.54	-2.17	-2.20	-7.87	-11.66	0.25	0.08	0.78	0.25
Grupo G1 a (II): Amostras do município de Feira da Mata													
F03	Ca-HCO ₃	512.40	7.9	0.89	1.41	-2.69	-2.71	-7.70	-13.70	0.26	0.11	0.96	0.26
F04	Ca-HCO ₃	607.10	8.0	1.12	1.3	-1.5	-1.5	-7.47	-14.15	0.28	0.12	0.66	0.28
F07	Ca-HCO ₃	457.60	8.0	0.94	1.61	-2.18	-2.19	-7.74	-13.40	0.21	0.15	0.85	0.21
F08	Ca-HCO ₃	477.30	7.5	0.62	0.62	-1.97	-1.97	-7.82	-12.92	0.32	0.05	0.67	0.32
F09	Ca-HCO ₃	275.02	7.7	0.80	0.9	-1.93	-1.94	-7.60	-9.26	0.31	0.08	0.73	0.31
F11	Ca-HCO ₃	489.45	7.7	0.78	1.04	-1.89	-1.9	-7.64	-13.53	0.23	0.12	0.86	0.23
F13	Ca-HCO ₃	438.75	7.5	0.26	0.30	-2.22	-2.28	-7.53	-7.71	0.19	0.38	1.27	0.19
F15	Ca-HCO ₃	563.55	7.2	0.22	-0.21	-2.01	-2.05	-7.32	-12.98	0.28	0.21	0.85	0.28
	Média	477.65	7.69	0.70	0.87	-2.05	-2.08	-7.60	-12.21	0.26	0.15	0.87	0.26
Grupo G2 a: Amostras do município de Feira da Mata													
F12	Na-HCO ₃	663.98	8.9	1.39	2.49	-3.17	-3.2	-6.31	-6.67	0.33	4.44	3.20	0.33
F14	Na-HCO ₃	583.51	8.7	1.43	2.64	-2.93	-2.96	-6.41	-9.05	0.37	1.80	1.79	0.37
	Média	623.75	8.80	1.41	2.57	-3.05	-3.08	-6.36	-7.86	0.35	3.12	2.50	0.35
Grupo G1b (I): Amostras do município de Santana													
S01	Ca-HCO ₃	549.25	7.5	0.71	0.96	-1.75	-1.58	-7.31	-12.03	0.39	0.13	0.62	0.39
S03	Ca-HCO ₃	588.25	7.6	0.39	0.25	-1.7	-1.69	-7.15	-13.57	0.39	0.26	0.69	0.39
S09	Ca-HCO ₃	597.03	7.7	0.19	-0.06	-2.02	-1.71	-6.87	-9.26	0.39	0.63	0.91	0.39
S04	Ca-HCO ₃	460.85	7.5	0.67	0.89	-1.83	-1.81	-7.71	-12.11	0.22	0.18	0.88	0.22
S05	Ca-HCO ₃	466.05	7.6	0.91	1.4	-1.6	-1.83	-7.65	-13.59	0.24	0.17	0.82	0.24
S02	Ca-HCO ₃	483.15	7.3	0.57	0.37	-1.44	-1.4	-7.47	-10.71	0.31	0.09	0.43	0.31
	Média	524.07	7.53	0.57	0.64	-1.72	-1.67	-7.36	-11.88	0.32	0.24	0.73	0.32
Grupo G1b (II): Amostras do município de Santana													
S06	Ca - Mistras	689.00	7.3	1.01	1.47	-1.79	-1.46	-7.11	-15.21	0.49	0.15	0.51	0.49
S07	Ca - Mistras	682.50	7.3	0.43	0.35	-1.65	-1.65	-6.91	-13.94	0.57	0.26	0.52	0.57
S08	Ca - Mistras	733.98	7.7	0.33	0.1	-1.90	-1.76	-6.88	-10.04	0.58	0.32	0.60	0.58
	Média	701.83	7.43	0.59	0.64	-1.78	-1.62	-6.97	-13.06	0.55	0.24	0.54	0.55
Grupo G2b: Amostras do município de Santana													
S10	Na-HCO ₃	524.55	8.1	0.73	1.54	-3.48	-2.53	-6.28	-3.36	0.54	5.53	2.94	0.54
S14	Na-HCO ₃	702.65	8.7	0.37	0.3	-3.06	-3.18	-6.71	-6.02	0.39	4.59	3.66	0.39
S11	Na-HCO ₃	708.50	8.2	0.15	0.19	-2.83	-3.03	-6.41	-7.09	0.42	11.96	7.77	0.42
S13	Na-HCO ₃	1124.50	8.7	0.3	-0.16	-2.72	-2.65	-6.35	-6.92	0.29	11.27	7.50	0.29
S12	Na-Cl	447.20	8.7	1.02	2.12	-2.94	-2.93	-5.75	-3.59	0.68	10.04	3.91	0.68
S15	Na-Cl	715.00	8.9	0.07	0.18	-3.48	-3.57	-6.11	-3.43	0.60	28.36	11.92	0.60
	Média	703.73	8.55	0.44	0.70	-3.09	-2.98	-6.27	-5.07	0.49	11.96	6.28	0.49

Os valores da razão $r\text{HCO}_3^-/r\text{Ca}^{2+}$ inferiores a 1,5 predominaram nos grupos G1a (I) e G1a (II) (Feira da Mata) e G1b (I) e Gb (II) (Santana), reportando a relevância da interação água-rocha. Enquanto que os valores desta razão geoquímica foram superiores a 1,5 nos grupos G2a (Feira da Mata) e G2b (Santana), cujo intemperismo químico de rochas pelíticas e a lixiviação de seus minerais constituintes adicionariam íons bicarbonato e sódio para a solução. Os valores da razão $r\text{HCO}_3^-/r\text{Ca}^{2+}$ inferiores a 1,5 refletem a dissolução da calcita e condições de subsaturação (Roisenberg et al., 2003). Os grupos G2a e G2b mostraram os valores menos negativos da razão isotópica em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (V-PDB), o que aponta para as águas com maior tempo de residência relativo no aquífero e interação água-rocha.

Neste contexto, infere-se que as amostras dos grupos G1a e G1b (Ca-HCO₃ ou Ca-HCO₃-Cl) situam-se próximo de áreas de recarga pelas águas meteóricas, submetidas ao fluxo subterrâneo local, mas as amostras do grupo G2a e G2b elevaram os teores iônicos a

uma maior distância da área de recarga. Os grupos hidroquímicos G2a e G2b apresentaram as maiores concentrações de espécies iônicas e os mais altos valores das razões geoquímicas $r\text{Na}^+/r\text{Ca}^{2+}$ e $r\text{HCO}_3^-/r\text{Ca}^{2+}$ entre as amostras, atribuídas a interação água-rocha, carstificação e reações de troca de bases ao longo do fluxo regional. Nestes grupos a razão isotópica sugeriu que as amostras teriam um maior tempo relativo de residência.

A Figura 8 apresenta o Diagrama de Gibbs, a qual se reporta aos principais processos que controlam a evolução geoquímica das águas subterrâneas. Verifica-se que as amostras se situaram no setor referente aos processos de interação água-rocha, destacando o papel da carstificação, de modo que parte das amostras obtidas em Santana revelaram os maiores valores da razão $r\text{Cl}/(r\text{Cl} + r\text{HCO}_3^-)$. A hidrogeoquímica de aquíferos cársticos reflete a dissolução dos minerais calcita e dolomita, a proporção entre estas fases minerais, tempo de trânsito no aquífero e clima (FAIRCHLID *et al.*, 2000; MORAL *et al.*, 2008).

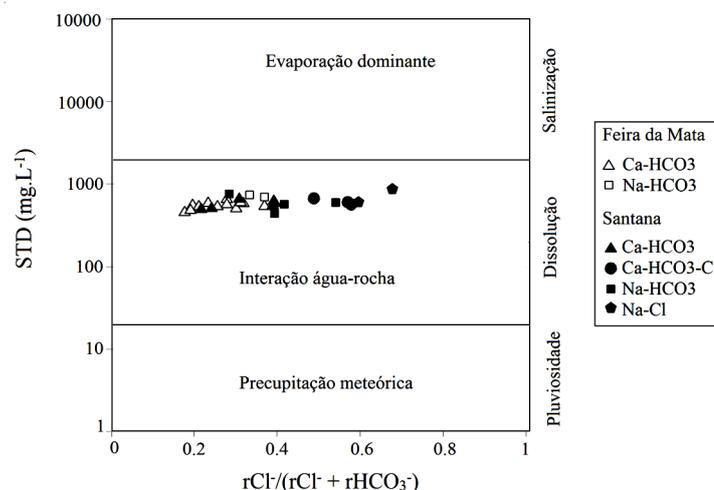


Figura 8
Diagrama de Gibbs (1970) indicando os principais processos que controlam a hidroquímica.

5. CONCLUSÕES

A análise da razão isotópica da molécula da água ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$) das amostras dos municípios de Feira da Mata e Santana indicou uma origem meteórica, que haveriam sofrido pouca evaporação e uma rápida infiltração no aquífero. As águas subterrâneas de Santana se mostraram as mais evaporadas. A composição isotópica do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ refletiu um pequeno tempo de residência relativo da água no aquífero e a contribuição da interação água-rocha, pela dissolução das fases minerais das rochas carbonáticas, ou da fração orgânica do solo,

que é recoberto principalmente por plantas de ciclo fotossintético C₄ ou a contribuição. Esta tendência foi corroborada pelos dados hidroquímicos e das razões geoquímicas.

A análise de agrupamentos revelou que os grupos hidroquímicos se distinguiram quanto aos valores da mineralização, saturação da solução nos minerais calcita e dolomita e razão isotópica em $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nas amostras de Feira da Mata ou de Santana. Também, foi demonstrado que as alterações nos valores destas variáveis acompanham a evolução geoquímica das águas

bicarbonatadas cálcicas para bicarbonatadas ou cloretadas sódicas, sob influência das reações de troca de bases e circulação da água no aquífero. A integração dos resultados isotópicos, razões geoquímicas, índice de saturação e análise de agrupamento apontou a relevância da dissolução dos carbonatos e

pelitos para a qualidade da água. Um refinamento da análise espacial e geostatístico poderia contribuir para a melhor compreensão da evolução hidrogeoquímica e disponibilizaria informações para o gerenciamento da qualidade da água.

6. AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Grupo Geologia das Interfaces (UFBA) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de doutorado e pelo financiamento do

Projeto de Pesquisa *Hidrogeoquímica dos Aquíferos Cársticos de Irecê e Serra do Ramalho, Bahia*, no Edital Universal do CNPq nº 14/2011.

7. REFERÊNCIAS

- APHA. - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 1995. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 19 th ed. Washington: American Water Works Association.
- ARMENGAUD, A., KOSTER, R.D., JOUZEL, J., CIAIS, P. 1998. Deuterium excess in Greenland snow: Analysis with simple and complex models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **103**: 8947-8953.
- BAKALOWICZ, M. 1995. La zone d'infiltration des aquifères karstiques. Méthodes d'étude. Structure et fonctionnement. *Hydrogéologie*, **4**: 3-21.
- BEDMAR, A.P.; SILVA, A. B. 1980. Utilização de isótopos ambientais na pesquisa de recursos hídricos subterrâneos no karste da região do Jaíba, norte de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências*, **10**: 276-29.
- BEDMAR, A.P., DA SILVA, A.B., JARDIM, F. G., DE OLIVEIRA, L. B. 1980. Contribuição de diversas isotópicas no estudo do Aquífero Cárstico da Região central da Bahia (Irecê-Iraquara). *Águas Subterrâneas*, **2**: 104-116.
- BRAND, W.A., AVAK, H., SEEDORF, R., HOFMANN, D., CONRADI, T. 2000. New methods for fully automated isotope ratio determination from hydrogen at the natural abundance level. *Geoph. Prosp.*, **28**: 967-976.
- CABRAL, F.C.F. 1978. O Uso dos isótopos do carbono no estudo de águas subterrâneas do Calcário Bambuí, Região Central da Bahia. Salvador, 58p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geofísica e Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.
- CAMURUGY, E. B. 2009. Uso da hidroquímica e isótopos estáveis (δD e $\delta^{18}O$) no estudo da qualidade e origem das águas subterrâneas do aquífero cárstico da região oeste do Estado da Bahia. Monografia de Graduação. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências, Salvador, 66 p.
- CLARK, I. & FRITZ, P. 1997. Environmental Isotopes in Hydrology. 2ª ed. New York, Lewis Publishers, 328p.
- CRAIG, H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochemica Cosmochimica Acta*, **12**: 181-186.
- DANSGAARD, W. 1964. Stable isotopic in precipitation. *Tellus*, **16**: 436-467.
- DATTA, P. S., DEB, D. L., TYAGI, S. K. 1996. Stable isotope (^{18}O) investigations on the processes controlling fluoride contamination of groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, **24**: 85-96.
- GAT, J.R. 1971. Comments on the stable isotope method in regional groundwater investigations. *Water Resources Research*. **7**: 980-993.
- GHEQUIÈRE, O., WALTER, J., CHESNAUX, R., ROULEAU, A. 2015. Scenarios of groundwater chemical evolution in a region of the Canadian Shield based on multivariate statistical analysis. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, **4**: 246-266.
- GIBBS, R. J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, **17**: 1088-1090.
- GÜLER, C., THYNE, G. D., MCCRAY, J. E., TURNER, A. K. 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*, **10**: 455-474.
- EPSTEIN, S.; MAYEDA, T. 1953. Variations of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **4**: 213-221.
- FAIRCHILD, I. J., BORSATO, A., TOOTH, A. F., FRISIA, S., HAWKESWORTH, C. J., HUANG, Y., MCDERMOTT, F.; SPIRO, B. F. 2000. Controls on trace element Sr-Mg compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, **166**: 255-269.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2010. Dados do Censo demográfico 2010 publicados no Diário Oficial da União do dia 24/11/2010.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA; SEI - SUPERINTENDÊNCIA DE ESTUDOS ECONÔMICOS E SOCIAIS DE BAHIA 2008. Cartas Plani-Altimétricas do Estado da Bahia, escala 1:100.000.

- INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Balanço hídrico e dados climatológicos. Mapa Climatológico de Precipitação Pluviométrica Acumulada Anual (1931-1990), 2011 e 2012. Disponível em: <www.inmet.gov.br>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- KOHFAHL, C., SPRENGER, C., HERRERA, J.B., MEYER, H., CHACÓN, F.F., PEKDEGERA, A. 2008. Recharge Sources and Hydrogeochemical Evolution of Groundwater in Semiarid and Karstic Environments: A Field Study in the Granada Basin (Southern Spain). *Applied Geochemistry*, **23**: 846–862.
- LANDIM, P. M. B. 2011. Análise estatística de dados geológicos multivariados. Editora Oficina de Textos, 208pp.
- LIU, F., SONG, X., YANG, L., ZHANG, Y., HAN, D., MA, Y., BU, H. 2015. Identifying the origin and geochemical evolution of groundwater using hydrochemistry and stable isotopes in the Subei Lake Basin, Ordos energy base, Northwestern China. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **19**: 551–565.
- LOUSADA, E.O. & CAMPOS, J.E.G. 2011. Estudos isotópicos em águas subterrâneas do Distrito Federal: subsídios ao modelo conceitual de fluxo. *Revista Brasileira de Geociências*, **41**: 355-365.
- MARTINELLI, L.A., OMETTO, J.P.H.B., FERRAZ, E.S., LUIZ VICTORIA, R.L., DE CAMARGO, P.B., MOREIRA, M.Z. 2009. Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis. São Paulo, Oficina de Textos, 144 pp
- MERKEL, B. J., PLANER-FRIEDRICH, B. 2012. Geoquímica de águas subterrâneas: um guia prática de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 244 pp.
- MERLIVAT, L. & JOUZEL, J. 1979. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Geophysical Research*, **84**: 5029-5033.
- MISI, A., KAUFMAN, A. J., VEIZER, J., POWIS, K., AZMY, K., BOGGIANI, P. C., CLAUDIO, G., TEIXEIRA, J. B. G., SANCHES, A.L., IYER, S. S. 2007. Chemostratigraphic Correlation of Neoproterozoic successions in South America. *Chemical Geology*, **237**: 161-185.
- MISI, A., KAUFMAN, A. J., AZMY, K., DARDENNE, M. A., SIAL, A. N., & DE OLIVEIRA, T. F. 2011. Neoproterozoic successions of the Sao Francisco Craton, Brazil: the Bambuí, Una, Vazante and Vaza Barris/Miaba groups and their glaciogenic deposits. *Geological Society. Memoirs (London)*, **36**: 509-522.
- MORAL, F., CRUZ-SANJULIÁN, J. J., OLÍAS, M. 2008. Geochemical evolution of groundwater in the carbonate aquifers of Sierra de Segura (Betic Cordillera, southern Spain). *Journal of Hydrology*, **360**: 281–296.
- NEGRÃO F.I. 2007. Hidrogeologia do Estado da Bahia: Qualidade, Potencialidade, Disponibilidade, Vulnerabilidade e Grau de Poluição. Tese de Doutorado. Universidade da Coruña. Instituto Universitario de Xeoloxía Isidro Parga Pondal, Espanha, 195 p.
- PACHECO, W.L. 2012. Águas subterrâneas do Distrito Federal: efeito de sazonalidade e características associadas aos isótopos de deutério, oxigênio e carbono. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília. Instituto de Geociências, Distrito Federal, Brasil, 129p.
- PARKHURST, D. L. & APPELO, C. A. J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p. Disponível em: < http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>. Acesso em: 25 jul. 2013.
- ROISENBERG, C., VIERO, A. P., ROISENBERG, A., SCHWARZBACH, M. S., MORANTE, I. C. 2003. Caracterização geoquímica e gênese dos principais íons das águas Subterrâneas de Porto Alegre, RS. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, **8**: 137-147.
- ROZANSKI, K., ARAGUAS, L., GONFIANTINI, R. 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. *AGU Geophys. Monogr.* **78**: 1-37.
- SÁNCHEZ, D., BARBERA, J. A., MUDARRA, M., ANDREO, B. 2015. Hydrogeochemical tools applied to the study of carbonate aquifers: examples from some karst systems of Southern Spain. *Environ Earth Sci*, **74**: 199-2015.
- SANTOS, C. P. L. dos. 2008. Análise dos Processos de Salinização das Águas Subterrâneas da bacia do rio Salitre por meio de Traçadores Ambientais. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências Salvador, 125p.
- SANTOS, R. A. 2017. Hidrogeoquímica dos Domínios Cársticos de Irecê, Bahia-Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências, Salvador, Brasil, 82p.
- SILVA JÚNIOR, G.C. & CUSTODIO, E. 2010. Hidrogeoquímica e Isotopia Ambiental del Sector Noreste de la Serra de Tramuntana, Isla de Mallorca (España). *Ingeniería del Agua*, **17**: 1-30.
- VILLANUEVA, T.C.B., LEAL, L.R.B., ZUCCHI, M. R., AZEVEDO, E.G., MIRANDA, J.G.V., VILLANUEVA, P. R. 2014. Avaliação isotópica e hidroquímica do Aquífero Cárstico Salitre, na Região de Irecê, Bahia. *Águas Subterrâneas*, **28**: 82-94.
- YOSHIMURA, K., NAKAO, S., NOTO, M., INOKURA, Y., URATA, K., CHEN, M., LIN, P.W. 2001. Geochemical and stable isotopes studies on natural water in the Taroko Gorge karst area, Taiwan - chemical weathering of carbonates rocks by deep source CO₂ and sulfuric acid. *Chemical Geology*, **177**: 415-430.