

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR E
ISOTÓPICA PARA GESTÃO DAS BACIAS DE CAPTAÇÃO
UTILIZADAS NO ABASTECIMENTO PÚBLICO DO
MUNICÍPIO DE CAXIAS DO SUL, RS**

TIAGO DE VARGAS

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ari Roisenberg

Volume I

Porto Alegre – 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR E
ISOTÓPICA PARA GESTÃO DAS BACIAS DE CAPTAÇÃO
UTILIZADAS NO ABASTECIMENTO PÚBLICO DO
MUNICÍPIO DE CAXIAS DO SUL, RS**

TIAGO DE VARGAS

ORIENTADOR – Prof. Dr. Ari Roisenberg

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. André Weissheimer de Borba – Departamento de Geociências, Universidade Federal de Santa Maria.

Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do Título
de Doutor em Geociências

Porto Alegre – 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Vargas, Tiago de

Aplicação da geoquímica multielementar e isotópica para gestão das bacias de captação utilizadas no abastecimento público do Município de Caxias do Sul, RS . / Tiago de Vargas. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2016.

[103 f.] il.

Tese (Doutorado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2016.

Orientador(es):Ari Roisenberg

1. Geoquímica ambiental 2. Fertilizantes 3. Isótopos de nitrogênio 4. Isótopos de chumbo I. Título.

CDU 550.4

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB 1113/10

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6329 Fax: +55 51 3308-6337

E-mail: bibgeo@ufrgs.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAE), em especial o Diretor-Presidente Engº. Marcus Vinicius Caberlon, que aprovou este projeto e compreendeu a importância da realização de um estudo capaz de diagnosticar o estado geoquímico ambiental das principais bacias de captação do município de Caxias do Sul. O SAMAE participou de forma efetiva na logística, aquisição de amostras e suporte financeiro para despesas com as análises químicas multielementares nos sedimentos de fundo dos tributários. Ainda, no ambiente desta Autarquia os técnicos da Divisão de Recursos Hídricos (DRH) devem ser lembrados pela disposição e incentivos doados em discussões e acompanhamentos de campo auxiliando nas coletas de amostras de águas e sedimentos, em especial o Engenheiro agrônomo Márcio Vicente Duarte Adami, o Engenheiro ambiental e gerente da DRH Rossano Belladonna, a ex-diretora da DRH Sônia Suzin, a ex-gerente da DRH Arquiteta Marta Antenisca Zago, o técnico agrícola Rodrigo D'Agostini e os estagiários Matheus Bertollo, Luan Carlos Thomé dos Reis e Camila Monteiro Pereira.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul através do Instituto de Geociências pela infraestrutura pública fornecida aos alunos para elaboração das teses de doutoramento e fomento à pesquisa, que representam um dos pilares do desenvolvimento científico e tecnológico dos países mais evoluídos.

Ao meu orientador, Dr. Ari Roisenberg, que está presente durante toda a minha trajetória acadêmica no ambiente de pós-graduação da UFRGS, oferecendo sua expertise científica em discussões e incentivando a independência intelectual para o desenvolvimento do pensamento científico.

Aos meus pais, Vanderlei e Marilza, por entenderem a falta de disponibilidade para conversas mais prolongadas sobre assuntos da vida cotidiana e por incentivarem minha busca pelo conhecimento e maturidade científica.

RESUMO

As bacias de captação Faxinal e Maestra são responsáveis pela maior parte do abastecimento público de água do Município de Caxias do Sul, RS, e se localizam em região recoberta pelas unidades ignimbríticas riodacíticas da Formação Serra Geral. O presente estudo relata a influência do uso do solo na composição geoquímica das águas e sedimentos finos observados nos principais tributários das bacias, tendo como objetivo aplicar a geoquímica multielementar e isotópica para determinar as concentrações e os diferentes tipos de fontes de contaminantes presentes nas bacias hidrográficas estudadas, desenvolvendo um diagnóstico capaz de auxiliar no planejamento e gestão destes recursos hídricos. Para tanto, foi necessário correlacionar a composição geoquímica dos sedimentos finos de fundo com a rocha-fonte e a composição dos principais fertilizantes utilizados nas áreas agrícolas. Adicionalmente, foram determinadas as razões isotópicas de Pb e Sr em sedimentos de suspensão, associando com as assinaturas isotópicas de fertilizantes e de sedimentos nas nascentes principais, relacionando com a influência dos insumos utilizados na agricultura e da estação de tratamento de esgoto (ETE) nas águas dos tributários, utilizando-se os isótopos de $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ e $\delta^{15}\text{N}$. As amostras de sedimentos, água e fertilizantes foram analisadas por difração de Raios-X, ICP-MS, espectrômetro de ionização térmica, espectrômetro de massa VG Sector 54, espectroscopia de absorção de laser (Tipo Cavity Ring-Down Spectroscopy) e espectrômetro de Massa por Razão Isotópica (IRMS). O primeiro manuscrito apresenta resultados obtidos nos sedimentos de fundo interpretados com suporte de estatística descritiva e multivariada (Análise de Componentes Principais e Análise Fatorial), relacionando com o fator de enriquecimento. Estes resultados demonstram que os sedimentos de corrente dos córregos da bacia de captação Faxinal expõem contaminação e efeito acumulativo por metais pesados provenientes da aplicação de fertilizantes e fungicidas, enquanto que o excesso de sódio nos sedimentos da bacia de captação Maestra são resultantes da descarga direta de esgoto doméstico no recurso hídrico. O segundo manuscrito expõe resultados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para sedimentos em suspensão (0,717324 – 0,723113) e para os fertilizantes (0,705 – 0,710) configurando duas populações. As razões isotópicas de chumbo para os sedimentos apresentaram valores de $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (38,42 – 38,97), $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (18,72 – 19,07), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (15,60 – 15,75), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2,037 – 2,055) e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (0,824 – 0,833). Os valores dos isótopos de estrôncio e chumbo demonstraram que os sedimentos em suspensão são compatíveis com origem geogênica, e apresentam influência de fungicidas utilizados nas áreas agrícolas. O terceiro manuscrito mostra resultados dos isótopos de N e O de nitrato nas águas demonstraram valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre 3,9 e 19,4, enquanto o $\delta^{18}\text{O}$ entre 4,2 e 21,7. Estas

assinaturas isotópicas estão representadas em diferentes compartimentos do gráfico característico $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vs $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$. Os pontos monitorados Fx-01, Fx-02, Fx-03, Fx-04, Fx-05 e Fx-06 demonstram valores com influência e contribuição de fertilizantes. Por outro lado, o ponto Fx-07 sugere interferência por descarga direta de efluente doméstico no tributário e o ponto Fx-ETE apresenta assinatura característica de ambiente de denitrificação. Através da interpretação dos resultados obtidos nos três manuscritos reconhece-se que as águas das represas Maestra e Faxinal recebem contaminantes provenientes de diferentes fontes, que abrangem a aplicação de insumos agrícolas e as descargas de esgoto doméstico sem tratamento.

ABSTRACT

The Faxinal and Maestra catchment basin are responsible for most of the public water supply of the city of Caxias do Sul, RS, and are located in the region covered by riódacíticas ignimbríticas units of the Serra Geral Formation. This study describes the influence of land use in the geochemical composition of water and fine sediments observed in the main tributaries of the watershed, aiming to apply the multielement and isotopic geochemistry to determine the concentrations and the different types of sources of contaminants in the studied basins, developing a diagnosis to assist in the planning and management of water resources. Therefore, it was necessary to correlate the geochemical composition of bottom fine sediment with the rock-source and composition of the main fertilizers used in the agricultural areas. Additionally, it was determined the isotopic ratios of Pb and Sr in the suspended sediment, associating with the isotopic signatures of fertilizers and sediment in the main springs, relating to the influence of the inputs used in agriculture and of the wastewater treatment plant (WWTP) in the tributaries of water, using the isotopes $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and $\delta^{15}\text{N}$. The sediment samples, water and fertilizer were analyzed by X-ray diffraction, ICP-MS, Spectrometer thermal ionization, Mass spectrometer VG Sector 54, laser absorption spectroscopy (Type Cavity Ring-Down Spectroscopy), Isotopic ratio mass spectrometer (IRMS). The first manuscript presents results obtained in the bottom sediments interpreted with descriptive and multivariate statistical support (Principal Component Analysis and Factor Analysis), relating to the enrichment factor. These results demonstrate that the stream sediments of Faxinal watershed showed contamination and cumulative effect of heavy metals due to the application of fertilizers and fungicides, while the excess sodium in the sediments of Maestra watershed the result of direct discharge domestic sewage in the water resource. The second manuscript displays results of $87\text{Sr} / 86\text{Sr}$ for suspended sediment (0.717324 to 0.723113) and fertilizers (0.705 – 0.710) setting two populations. Lead isotopic ratios for sediments showed values of $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (38.42 – 38.97), $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (18.72 – 19.07), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (15.60 – 15.75), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2.037 – 2.055) e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (0.824 – 0.833). The values of strontium and lead isotopes showed that the suspended sediments are compatible with geogenic origin and present influence of fungicides used in agriculture areas. The third manuscript shows results of isotopes of C and O of nitrate in water showed $\delta^{15}\text{N}$ values between 3.9 and 19.4, while $\delta^{18}\text{O}$ between 4.2 and 21.7. These isotopic signatures are represented in different compartments of the characteristic chart $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vs $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$. The points monitored Fx-01, Fx-02, Fx-03, Fx-04, Fx-05 and Fx-06 show values with influence and contribution of fertilizers. On the other hand, the Fx-07 point suggests interference by

direct discharge of effluent household in the tributary and Fx-ETE point features characteristic signature of denitrification environment. Through the interpretation of the results obtained in the three manuscripts it is recognized that the waters of the Maestra and Faxinal dams receive contaminants from different sources covering the application of agricultural inputs and domestic sewage discharges untreated.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	2
1.1.	Localização da área.....	4
1.2.	Objetivos.....	5
1.3.	Estado da arte.....	6
1.3.1.	Ciclo hidrológico.....	6
1.3.2.	Ciclo do nitrogênio.....	7
1.3.3.	Geoquímica de isótopos ambientais.....	15
1.4.	Contexto geológico da área em estudo.....	25
2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
2.1.	Mapeamento e caracterização do uso do solo.....	30
2.2.	Preparação e análise multielementar em amostras de sedimentos.....	31
2.3.	Coleta e preparação de amostras de água.....	33
2.4.	Análise de isótopos de Deutério e Oxigênio em água.....	34
2.5.	Isótopos de Nitrogênio e Oxigênio em NO_3^-	35
2.6.	Análise de Nitrato, Nitrito, Cloreto e Carbono Orgânico Dissolvido.....	36
2.7.	Isótopos de Estrôncio e Chumbo.....	36
2.8.	Métodos estatísticos.....	37
3.	CONCLUSÃO INTEGRADORA DOS TRÊS MANUSCRITOS.....	37
4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
5.	MANUSCRITOS SUBMETIDOS.....	48

ESTRUTURA DA TESE

Esta tese de doutoramento apresenta como base três manuscritos submetidos aos periódicos: 1) Revista Brasileira de Recursos Hídricos; 2) Brazilian Journal Geology; 3) Catena Journal. A estrutura desta tese é apresentada da seguinte forma:

- I. Introdução
- II. Materiais e Métodos
- III. Conclusão integradora dos três manuscritos
- IV. Referências Bibliográficas
- V. Manuscritos submetidos

1. INTRODUÇÃO

As águas disponíveis no planeta Terra estão distribuídas em geleiras, rios, lagos, mananciais subterrâneos, atmosfera e oceanos. Os processos naturais de evaporação da água salgada dos oceanos para a atmosfera geram uma vazão da ordem de 43.000 km³/ano de água doce (UNESCO/PHI, 2003). Dados atuais sobre o consumo da água demonstram que 14% desta vazão são utilizados pelo homem, sendo 70% na atividade agrícola, 20% na industrial e 10% para o consumo doméstico. As características hidroquímicas destas águas são produto da percolação e, portanto, da interação água-solo-rocha, bem como do tempo de residência no meio e podem ser alteradas pela introdução de contaminantes no sistema.

O aumento da população mundial nas últimas décadas está produzindo crescente pressão no consumo de água, não só para uso doméstico e industrial nos centros urbanos, mas em especial pela necessidade de atender à demanda de produção de alimentos nas áreas rurais. Este último quadro gerou o aumento da aplicação de fertilizantes químicos em áreas cada vez mais extensas e no qual a monocultura se tornou prática usual. A degradação do meio natural pela fertilização intensiva tornou-se uma preocupação maior nos tempos modernos, pois sabe-se que a contaminação por insumos agrícolas é difusa e de difícil recuperação ou remediação, ocasionando preocupação ao equilíbrio químico dos solos e águas.

Nos perímetros urbanos a explosão demográfica aumentou a quantidade de empresas e moradias que produzem efluentes industriais e domésticos sem tratamento adequado. O excesso de alguns destes constituintes pode oferecer risco a qualidade das águas através de alterações nas propriedades físico-químicas, participando perigo a saúde de humanos e animais que são beneficiados por ela. O excesso de carga de nutrientes proveniente de arraste dos insumos agrícolas e a liberação de efluentes no sistema hídrico superficial, aliados as estações de calor, promove um aumento exponencial na proliferação das algas e no risco de toxicidade das águas nos reservatórios. A elevação da concentração de metais pesados e nutrientes sistema hídrico dos rios está relacionada à ausência de manejo apropriado dos solos agrícolas e à carência de tratamento adequado de efluentes, tanto em áreas rurais quanto urbanas. O nitrato é um contaminante comum nos mananciais, sendo que em excesso pode contribuir para a eutrofização das águas acumuladas nas represas e a ingestão deste ocasionar doenças como metahemoglobinemia e câncer no estômago (GEHLE, 2015).

A crescente preocupação mundial em relação a qualidade dos recursos hídricos tem intensificado estudos visando metodologias e técnicas científicas desenvolvidas no domínio da geoquímica isotópica ambiental. Torres *et. al.* (2005), descrevem a pesquisa geoquímica

em sedimentos como justificável devido ao uso indiscriminado de agrotóxicos, fertilizantes e defensivos químicos na atividade agrícola. A análise multielementar pode servir como indicador da influência de contaminantes de origens antrópicas no ambiente geoquímico natural e relacionar as possíveis fontes. Segundo Charalampides *et al.* (2002), indicadores ambientais são utilizados para monitorar o estágio de evolução do meio ambiente em relação ao desenvolvimento sustentável e ameaças ambientais.

Isótopos usados como traçadores podem detectar mudanças ambientais em um curto e longo período de tempo em solos, vegetais, animais e águas. As assinaturas isotópicas do Chumbo e Estrôncio são consideradas eficientes indicadoras na determinação de diferentes fontes antrópicas ou naturais de potenciais contaminantes. As razões isotópicas de Pb podem distinguir fontes antigas ou recentes de poluição humana, e determinar origem e vias de transporte do contaminante (CHARALAMPIDES *et al.*, 2002). Os isótopos de Sr são considerados como ferramentas para detecção da influência de áreas-fonte externas no sistema ambiental. Em amostras de solo estes isótopos podem determinar a relação do intemperismo com a rocha fonte (ÅBERG *et al.*, 1995) e mudanças ambientais. Estudos recentes apontam que o uso destes indicadores ambientais tem sua melhor aplicação em rios de pequenas bacias hidrográficas que em grandes bacias e podem refletir a proveniência, através da associação metais adsorvidos-sedimentos (THEURING *et al.*, 2013).

O nitrato pode ser originário de diferentes tipos de fontes, pontuais ou difusas, e estar presente em concentrações heterogêneas no meio ambiente. A identificação da proveniência do NO_3^- pode ser realizada através dos isótopos ^{15}N e ^{18}O , que são ferramentas apropriadas para rastrear a origem em pequenas bacias hidrográficas. De forma geral, a relação $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ vs $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ remete a intervalos característicos das principais fontes de nitrato e processos de nitrificação e denitrificação. Vários estudos realizados para determinação dos intervalos característicos dos $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ e $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ foram citados por Kendall *et al.* (2007) para demonstrar a variação do intervalo das principais fontes de nitrato. Sendo esta variação nos fertilizantes inorgânicos representada pelo $\delta^{15}\text{N}$ de -4 a +4‰ (σ : -4‰ e +3‰) e $\delta^{18}\text{O}$ de +17 a +25‰, e nos fertilizantes orgânicos apresentada com maior amplitude de intervalo para o $\delta^{15}\text{N}$ (de +2 a +30‰). A ação microbiológica responsável pelo processo de nitrificação do fertilizante de NH_4^+ reflete um intervalo para o $\delta^{18}\text{O}$ de -5 a +15‰. Os dejetos humanos e de animais normalmente apresentam o $\delta^{15}\text{N}$ entre +10 e +20‰, enquanto que nos solos sem influência antrópica podem variar de -10 a +15‰, sendo mais frequente de +2 a +5‰.

As bacias hidrográficas utilizadas para captação da água superficial usada no abastecimento público, normalmente, não recebem o planejamento e a gestão adequados para preservação da qualidade dos recursos hídricos. O conhecimento de fontes específicas, a

distribuição e a geoquímica das águas e dos sedimentos finos na rede fluvial são necessários para diagnosticar impactos ambientais incorporados à bacia hidrográfica, tornando factível a aplicação de ações de gestão direcionadas a sustentabilidade dos recursos hídricos.

As bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul foram definidas como unidades básicas de gestão e planejamento dos recursos hídricos. No município de Caxias do Sul o abastecimento público, em quase sua totalidade, é realizado por águas superficiais captadas em cinco microbacias hidrográficas. As duas microbacias escolhidas para este estudo estão inseridas na bacia hidrográfica Taquari-Antas, sendo uma dentro do perímetro urbano e outra em área rural. A bacia de captação Maestra possui uma área de 15,26 Km² em zona urbana demonstrando deficiência na coleta de esgoto e liberação de efluentes industriais. A bacia de captação Faxinal possui uma área de 66,79 km² em zona rural, apresentando falhas na coleta de esgoto doméstico e lixiviação dos insumos agrícolas para as águas superficiais e subterrâneas. Ambas as bacias demonstram processo de eutrofização nos lagos das represas, apresentando em alguns períodos do ano uma redução intensa do oxigênio dissolvido na água. Diante deste problema recorrente, torna-se necessário diagnosticar os tipos de fontes e concentrações de contaminantes responsáveis pelo aporte de nutrientes e metais pesados aos reservatórios Faxinal e Maestra, que abastecem aproximadamente 85% da população da cidade de Caxias do Sul.

1.1. Localização da área

O município de Caxias do Sul está localizado na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. O posicionamento geográfico está entre as coordenadas geográficas longitude 51°18'00"W – 50°42'00"W e latitude 29°20'00"S – 28°48'00"S (Figura 1). Segundo IBGE (2010), a população total contabiliza 435.482 habitantes, sendo que 419.321 habitantes refletem a população urbana e 16.161 habitantes formam a população rural.

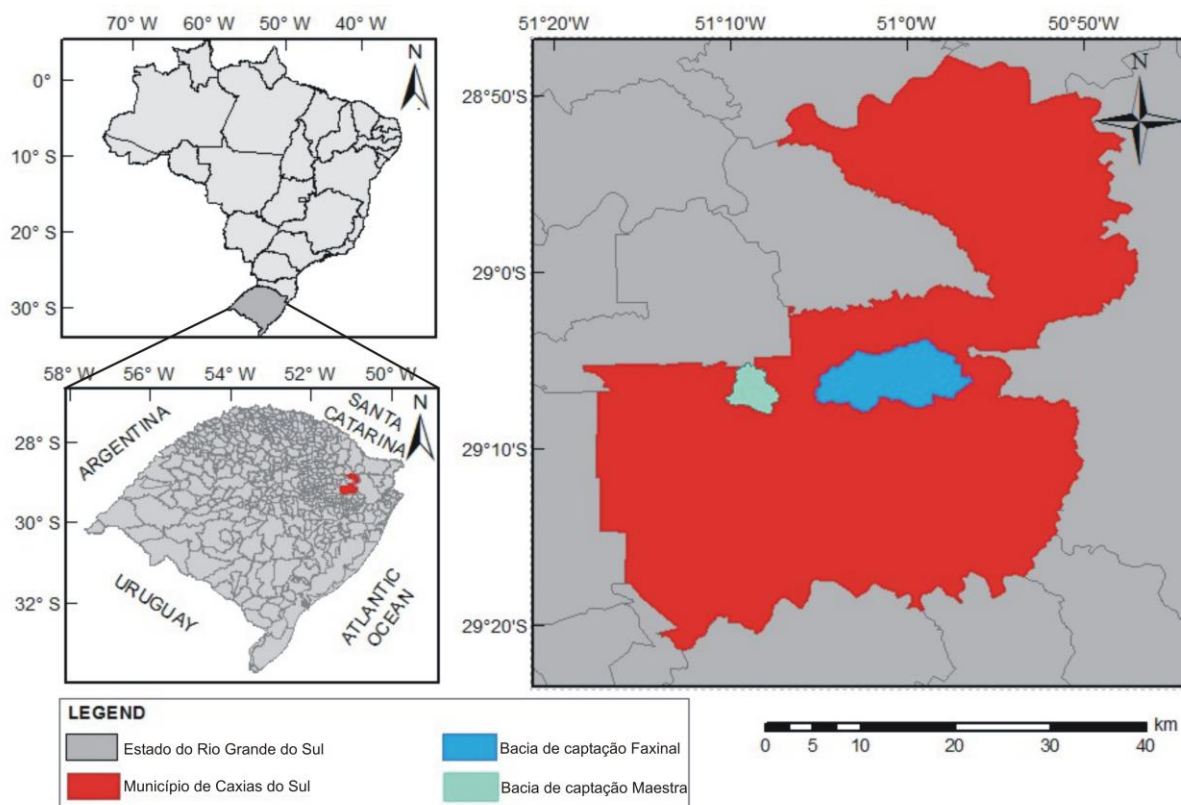


Figura 1. Localização das bacias de captação Faxinal e Maestra.

1.2. Objetivos

O objetivo desta tese de doutoramento é aplicar a geoquímica multielementar e isotópica para diferenciar fontes de contaminantes presentes nas bacias de captação das represas Maestra e Faxinal, desenvolvendo um diagnóstico capaz de auxiliar no planejamento e gestão destes recursos hídricos. Para tanto, nos tributários de ambas as represas estudadas, será necessário correlacionar a geoquímica dos sedimentos finos de fundo dos tributários monitorados com a rocha-fonte e a composição dos principais fertilizantes utilizados nas áreas agrícolas. Esta associação será demonstrada através de tratamento estatístico descritivo e análise multivariada, verificando se há contribuição antrópica na composição química dos sedimentos transportados aos reservatórios. Também, serão determinadas as razões isotópicas de Pb e Sr em sedimentos de suspensão nos principais tributários das bacias de captação estudadas, associando com as assinaturas isotópicas de fertilizantes e de sedimentos nas nascentes principais. Este procedimento permitiu caracterizar as áreas de *background* e distinguir diferentes fontes contaminantes do ambiente fluvial estudado. Na bacia de captação da represa Faxinal será relacionada a influência dos insumos utilizados na agricultura e da estação de tratamento de esgoto (ETE) nas águas dos tributários, utilizando-se os isótopos de $\delta\text{D-H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{Fertilizantes}}$.

1.3. Estado da arte

Os ciclos biogeoquímicos podem ser caracterizados pela interação entre os elementos químicos essenciais a vida e os meios bióticos e abióticos do meio ambiente. O entendimento sobre os ciclos hidrológico e do nitrogênio pode contribuir para a identificação de anomalias geradas pela introdução de substâncias potencialmente poluidoras oriundas da agricultura ou esgoto doméstico.

1.3.1. Ciclo hidrológico

O ciclo hidrológico é um sistema exógeno que envolve o recurso natural mais precioso do planeta Terra. A descrição do ciclo pode ter início a partir do vapor de água presente na atmosfera, proveniente da evaporação das águas continentais e oceânicas. Após a aglutinação das microgotículas de água ocorre a precipitação na forma de chuva ou neve. No percurso da precipitação a água sofre evaporação e quando entra em contato com a superfície terrestre a cobertura vegetal intercepta parte da precipitação e o solo recebe o restante, sendo que, nesta etapa também existe evapotranspiração. Já no solo, parte da água escoam superficialmente, enquanto outra infiltra. A infiltração e percolação no interior do solo são comandadas pelas tensões capilares nos poros e pela gravidade. Parte da água que atinge a zona saturada contribui para manutenção do lençol freático que normalmente contribui para o escoamento de base dos rios (TUCCI, 2002). Este tem seu fluxo direcionado pela declividade do terreno e sua condutividade hidráulica determinada pela granulometria e porosidade. A água infiltrada no solo recarrega os aquíferos livres e confinados (zonas de recarga) que por fim fazem a descarga em rios e/ou oceanos.

A água do escoamento superficial migra por gravidade para as cotas mais baixas através de filetes, arroios e rios formando uma rede de drenagens com destino aos oceanos. Por fim, as águas oriundas de lagos, rios e oceanos sofrem evaporação, assim, formando gotículas de água na atmosfera. Segundo Suguio (2006), a água superficial dos oceanos que é evaporada permanece aproximadamente 10 dias na atmosfera, antes de precipitar sobre os continentes. A precipitação em forma de neve pode transformar-se em geleiras ou calotas glaciais, que após um tempo de residência continental sofre derretimento e torna-se água em estado líquido, por fim, seguindo em direção aos oceanos. Desta forma, o ciclo torna-se completo e constante (Figura 2).

No trajeto percorrido pelas águas continentais até o oceano ocorrem processos geoquímicos e químicos que acrescentam componentes naturais (fontes termais ou vulcões e dissolução de rochas e solos) e antrópicos ao solvente. As contribuições humanas englobam substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, como resíduos industriais, resíduos provenientes de esgoto doméstico e resíduos agrícolas, entre outros. Nas águas oceânicas ocorrem precipitações inorgânicas e orgânicas de carbonato de cálcio, sílica, argilominerais e hidróxidos que por sua vez acabam dissolvidos e em equilíbrio com os elementos químico formando a composição química atual das águas oceânicas (SUGUIO, 2006).



Figura 2. Ciclo hidrológico na natureza. Fonte: http://www7.uc.cl/sw_educ/geo_mar/html/1e01.html (em 31/03/2016).

1.3.2. Ciclo do nitrogênio

O nitrogênio, assim denominado por Jean-Antoine-Claude Chaptal em 1790, ou também conhecido como azoto é um elemento fundamental para os constituintes da biosfera. Este elemento participa da síntese de proteínas, ácidos nucleicos e outros compostos, sendo indispensável para produção de Trifosfato de Adenosina (ATP). Este elemento químico está presente na litosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera. Os compostos químicos assumidos variam conforme a etapa do seu ciclo biogeoquímico. Na atmosfera o nitrogênio pode ser identificado na forma N_2 e NO, provenientes da denitrificação, combustão de combustíveis fósseis e ação de relâmpagos. O gás N_2 é insípido, inodoro e incolor. A fixação do nitrogênio atmosférico através da ação de relâmpagos gera a separação dos átomos, ocasionando ligações

químicas com o oxigênio e conseqüentemente a formação do monóxido de nitrogênio (NO). Este por sua vez é dissolvido na água da chuva e acaba depositando no solo através da precipitação pluviométrica. A porcentagem integrante de N_2 na atmosfera equivale a 78% do volume total (Figura 3).

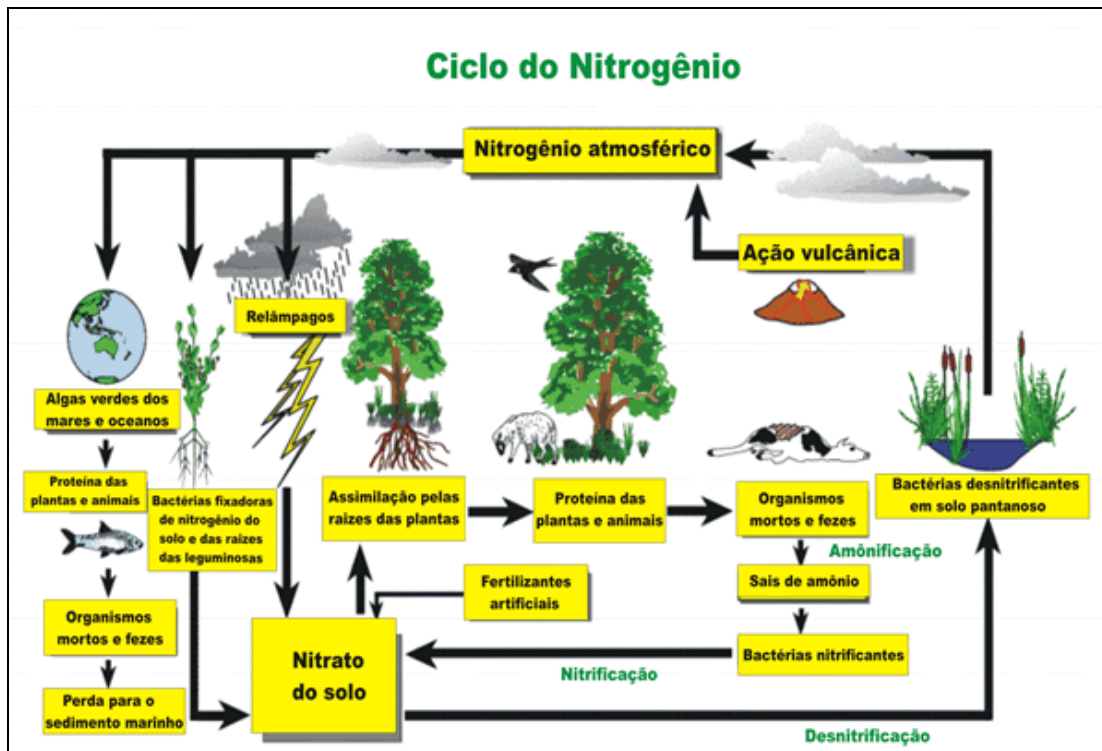
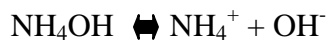


Figura 2. Ciclo do Nitrogênio. Fonte: <http://www.sobiologia.com.br/conteudos/Ar/Ar1.php> (em 14/04/2016).

Na litosfera o processo de captura do N_2 contido na atmosfera é chamado de fixação do nitrogênio. A fixação biológica é realizada por bactérias capazes de transformar o nitrogênio atmosférico inorgânico em orgânico, através da hidrólise. Esta transformação é denominada imobilização. Os microorganismos capazes de realizar este processo são as bactérias de vida livre e os simbióticos. O composto orgânico uréia pode ser fonte de amônia ao reagir com água. Além disso, existem alguns processos industriais capacitados para fixação do N_2 e H_2 (Haber-Bosch) que acabam gerando amoníaco (NH_3). Este produto é utilizado principalmente como fertilizante.

O nitrogênio amoniacal na forma dissolvida pode ser identificado no ambiente através dos compostos químicos NH_3 e NH_4^+ . A relação entre a amônia (NH_3) e o amônio (NH_4^+) está vinculada ao pH, temperatura e salinidade do meio. A amonificação realizada por fungos e bactérias nitrificantes aeróbias autotróficas é definida pela liberação de NH_3 durante a decomposição de proteínas e ácidos nucléicos pelas enzimas proteolíticas extracelulares. No processo de desaminação os grupamentos amina dos aminoácidos são removidos e

convertidos em amônia. A ionização da NH_3 ocorre em água, quando entra em equilíbrio forma NH_4^+ (SUHOGUSOFF, 2010).

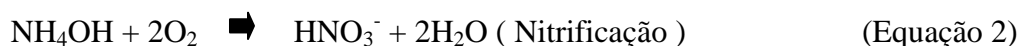


Conforme Suhogusoff (2010), quanto maior o pH, maior o grau de ionização da amônia. O aumento da concentração de NH_3 (aq) proveniente da elevação do pH ou adição de NH_4^+ resulta em volatilização. A dissipação diminui o valor do pH e torna-se mais eficiente ocorrendo o aumento da temperatura do ambiente (VLEK & STUMPE, 1978 *apud* STEVENSON, 1982). Considerando um ambiente controlado, dentro de certos limites, em relação a temperatura e pH pode ocorrer a elevação da concentração do NH_4^+ sem aumentar a sua toxicidade, enquanto que a amônia reflete maior toxidez. De acordo com Teixeira (2006), o íon amônio em elevada concentração é detectado com maior frequência em ambientes anóxicos, onde ocorre mineralização anaeróbica da matéria orgânica e em lugares próximos a despejos urbanos. A amônia excretada pelos organismos aquáticos é uma parte do produto do catabolismo das proteínas, produzidas na hidrólise da uréia (CAMPBELL, 1973 *apud* TEIXEIRA, 2006). As argilas desempenham papel fundamental na adsorção da amônia, evitam altas concentrações nas águas subterrâneas deste composto.

Nitrificação

A oxidação do nitrogênio inorgânico para nitrato (NO_3^-) ocorre em lagos, mares, águas subterrâneas e solos. Este processo de oxidação é chamado nitrificação, que por sua vez é desenvolvido através de bactérias autotróficas nitrificadoras, como as do gênero *Nitrossomonas* e *Nitrobacter*. A principal fonte de carbono destes microrganismos é CO_2 e a energia provém da oxidação de substratos inorgânicos.

As reações químicas decorrentes deste processo biológico podem ser descritas da seguinte forma:



No processo de oxidação de amônia através das bactérias *Nitrossomonas* ocorre a formação do composto nitrito (N-NO_2). Segundo Nicholas (1978, *apud* STEVENTON, 1982),

existem compostos intermediários efêmeros no processo de oxidação, já que o nitrogênio salta 6 elétrons (-3 a +3).



A oxidação do NO_2 para NO_3 é realizada pelas bactérias *Nitrobacter*. Esse processo acontece mais rápido que a oxidação do NH_4^+ , portanto existe baixa concentração de nitrito no sistema.



O processo de oxidação do nitrogênio libera energia $\Delta G^\circ = -363 \text{ KJ/reação}$ (reação global) que é utilizada na assimilação de CO_2 usado na síntese de material celular das bactérias. De acordo com Amim (2008), através da aplicação de equações estequiométricas nas duas etapas de nitrificação torna-se possível calcular o consumo necessário de O_2 para completa oxidação do amônio a nitrito e amônio a nitrato. Com base nos resultados de consumo do O_2 observou-se que em sistemas de tratamento de efluentes ocorre uma economia de 25% de O_2 ao oxidar o amônio até nitrito, em relação à oxidação do amônio a nitrato (Amim, 2008). A concentração de oxigênio no sistema pode ser considerada fator limitante e regulador do processo de nitrificação (Amim, 2008). Conforme Ferreira (2000), o processo de nitrificação ocorre numa larga faixa de temperatura, de 4° a 45° C, sendo a temperatura ótima para *Nitrossomonas* igual a 35° C, e de 35° a 42° C como ótima para as *Nitrobacter*. A temperatura é um fator determinante na atuação das bactérias. De acordo com Jetten *et al.* (2001), o pH ideal para a realização do processo de nitrificação está entre 7,2 e 8,0.

Os microrganismos que realizam o processo de nitrificação podem sofrer ação de substâncias inibidoras ou tóxicas, tais como, disulfeto de carbono, tiocianato de potássio, sulfeto de sódio, propano, clorometano, hidrocarbonetos e halogênios (KEENER, 1993). A amônia livre e o ácido nitroso em determinadas concentrações também agem como inibidores (ANTHONISEN *et al.*, 1976). Na agricultura, práticas de inibição do processo de nitrificação podem resultar na conservação do fertilizante nitrogenado no solo e aumento da eficiência. As perdas de nitrogênio relacionadas a lixiviação e desnitrificação podem ser reduzidas através da inibição da conversão da amônia, amônio e uréia em nitrato (SCHMIDT, 1982). Os dejetos compostos por N amoniacal que são aplicados nos solos utilizados para plantio dependem da velocidade de nitrificação, pois esta será condicionante na quantidade de NO_3^- no solo

(FERREIRA, 2000). Se a taxa de nitrificação for elevada, os teores de N na forma de nitrato (N-NO_3^-) aumentarão rapidamente.

As bactérias de vida livre são encontradas em grande número na rizosfera, onde o solo e as raízes entram em contato. Algumas destas espécies possuem a capacidade de fixação do nitrogênio, por exemplo, a bactéria aeróbica *Azobacter* que protege a enzima nitrogenase do oxigênio através de uma alta taxa de utilização do mesmo, sendo que sua difusão dentro da célula é minimizada onde a enzima está situada. As cianobactérias aeróbicas participam da fixação do nitrogênio através dos heterocistos (estruturas especializadas para absorção das nitrogenases). Dentre as espécies anaeróbicas que são fixadoras de nitrogênio observa-se a *Clostridium*; *C. pasteurianun*.

As bactérias simbióticas dos gêneros *Rhizobium* e *Bradyrhizobium*, são hospedeiras das raízes de espécies de leguminosas que sofrem um processo de infecção bacteriológica, esta responsável pela formação de nódulos carregados de células bacterioides. A planta fornece as condições anaeróbicas e nutrientes para o crescimento da bactéria, enquanto a bactéria fixa o nitrogênio para ser absorvido até as proteínas da planta. As cianobactérias anaeróbicas são importantes agentes fixadores de nitrogênio em solos desérticos após as chuvas e na superfície do solo da tundra ártica.

A origem do nitrato pode decorrer de fontes naturais (geogênicas) que normalmente são observadas em áreas desérticas, por exemplo, depósitos chilenos do Deserto do Atacama (perclorato natural), caliche (carbonato de cálcio), depósitos evaporíticos “playa-lake” e zona vadosa de solos do deserto (MOTZER, 2006). Publicações emitidas pelo U.S. Geological Survey revelam que os solos dos desertos possuem de 2.000 a 10.000 kilogramas por hectare (kg/ha) de nitrato.

Denitrificação

O processo de desnitrificação ocorre em condições anaeróbicas através de bactérias, fungos e algumas espécies de algas. Estudos recentes demonstram a existência de duas vias metabólicas na realização do processo de desnitrificação (Figura 4). A primeira via é denominada como rota assimilativa, enquanto a segunda rota dissimilativa (AMIM, 2008). Em ambas, a fase inicial reduz o nitrato a nitrito. Na rota assimilativa o nitrito é transformado em hidroxilamina e posteriormente em amônia, que durante o processo de crescimento celular é assimilada. Já a via dissimilativa o nitrito sofre redução através da enzima redutase a óxido nítrico, óxido nitroso e N_2 , assim liberando nitrogênio para atmosfera.

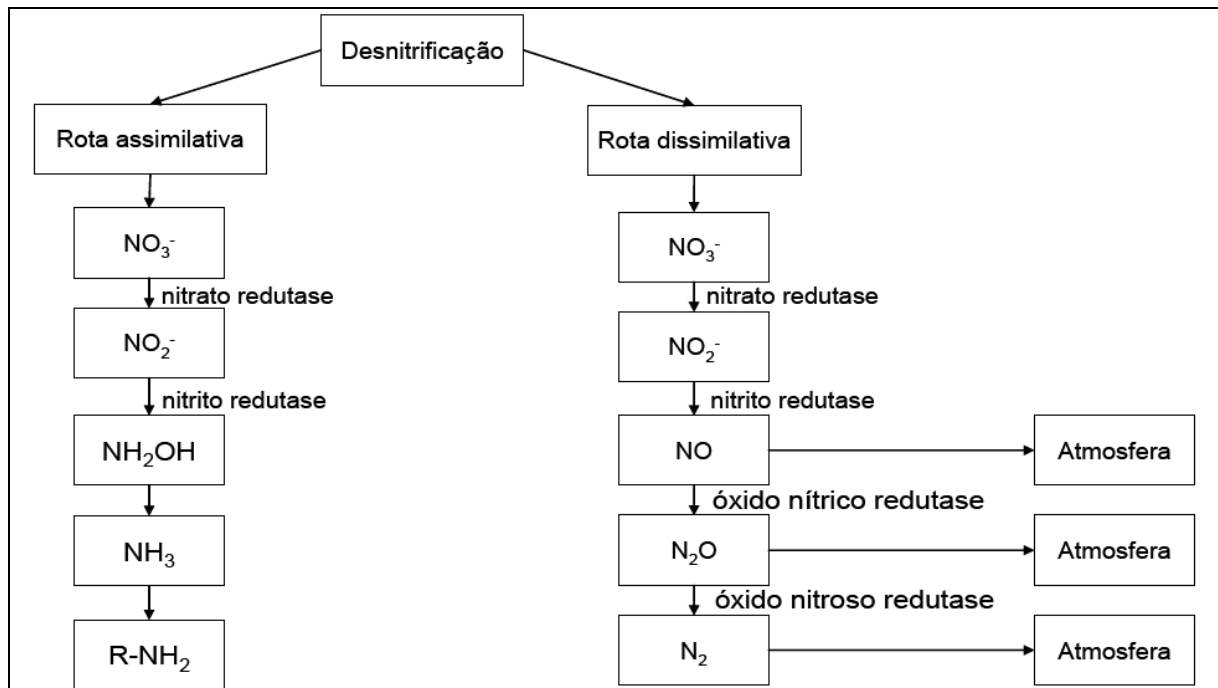
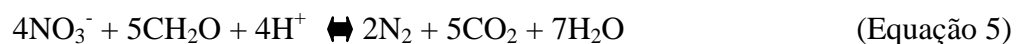


Figura 4. Segmentos metabólicos de redução do nitrato. Fonte: Brock *et al.*, 1997.

A denitrificação realizada por microrganismos heterotróficos utiliza nitrato e nitrito como aceptores de elétrons na ausência do oxigênio dissolvido (AHN, 2006). Neste processo as formas nitrogenadas oxidadas (N-NO_3 e N-NO_2) sofrem redução para N_2 ou N_2O , assim liberando nitrogênio na atmosfera (Equação 5).



A redução do nitrato e nitrito ocorre atrelada a alguns fatores que Stevenson (1982) descreve da seguinte forma:

- Bactérias com capacidade metabólica;
- Doadores de elétrons como compostos de carbono orgânicos (bactérias heterotróficas) ou inorgânico (bactérias autotróficas), compostos de enxofre reduzidos ou H_2 ;
- Condições anaeróbicas ou de conteúdo de O_2 restrito;
- Óxidos de NO_3^- , NO_2^- , NO ou N_2O , como aceptores finais de elétrons.

A denitrificação é um processo biológico que envolve o sistema respiratório de algumas bactérias. A utilização de matéria orgânica biologicamente biodegradável disponível no sistema serve como fonte de carbono para geração de material celular e de elétrons. A eficiência do processo é dependente da quantidade de matéria orgânica e teor de carbono

livre. Durante o processo de respiração a transferência de elétrons do substrato orgânico (doador) é realizada para os aceptores (O_2 , NO_3 , NO_2 e SO_4) na cadeia respiratória. Este processo é fundamental no mecanismo de geração de energia pelas células. A utilização dos óxidos nitrogenados para confecção de Trifosfato de Adenosina (ATP), a fim de produzir energia para bactérias envolve as coenzimas desidrogenases que retiram elétrons e íons de hidrogênio dos óxidos (PELCZAR *et al.*, 1980; HOCHSTEIN & TOMLINSON, 1988; JETTE *et al.*, 1997).

Segundo (METCALF & EDDY, 2003 *apud* FREITAS, 2009), as espécies que tem demonstrado capacidade para realizar o processo de redução dos óxidos estão incluídas nos gêneros *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Artrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, *Rizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum*, *Vibrio*, *Halobacterium* e *Methanobacterium*.

O oxigênio pode ser inibidor da produção de enzimas em culturas puras, porém quando as células saem de um ambiente aeróbico para o anóxico em duas a três horas as enzimas são sintetizadas para o ambiente reduzido (FERREIRA, 2000). A metabolização das bactérias prioriza a utilização do oxigênio, no caso de depleção deste elemento o nitrito e o nitrato agem como substitutos. A alcalinidade do sistema em que ocorre a desnitrificação é aumentada, enquanto a concentração de ácido carbônico é diminuída. O bicarbonato gerado pela transformação do ácido carbônico é produto da redução do nitrato a nitrogênio gasoso. A alcalinidade produzida neste processo pode atingir valores de 2,9 a 3,0 mg de $CaCO_3$ por mg de nitrogênio reduzido (TEIXEIRA, 2006). Ocorrendo este processo o pH torna-se mais elevado ao passo que a desnitrificação reverte os efeitos da nitrificação (FERREIRA, 2000). Dependendo da espécie de bactéria existente no meio o pH torna-se variável, sendo que a média de pH ótimo para a desnitrificação está entre 7,0 e 8,0. A temperatura tem influência no crescimento microbiano e na velocidade de remoção de nitrato. A faixa atingida pela temperatura no processo de desnitrificação está entre 0 a 50 °C (TEIXEIRA, 2006).

Processos de nitrificação e desnitrificação em águas residuárias

O tratamento de carga orgânica em estações de tratamento de efluentes (ETE) utiliza os processos biológicos para remoção de amônia, amônio, nitrito e nitrato. Os sistemas clássicos de remoção do nitrogênio são compostos por algumas etapas de tratamento biológico, tais como, nitrificação e desnitrificação (FERREIRA, 2000).

A etapa de nitrificação pode ser realizada como crescimento em suspensão e crescimento em biofilme. O processo de oxidação do nitrogênio via crescimento em

suspensão pode ser efetivado no mesmo reator em que é realizado no tratamento da matéria orgânica carbonácea ou em reator separado como tratamento convencional de lodo ativado (TEIXEIRA, 2006). Ainda no processo de nitrificação a remoção da matéria orgânica carbonácea em reator de crescimento em biofilme também pode ser realizado em mesmo reator ou separado.

A fase de desnitrificação também pode ser classificada como crescimento em suspensão e em biofilmes. Segundo Teixeira (2006), o crescimento em suspensão é realizado em reatores do tipo “plug-flow” com um sistema de lodo ativado. No sistema de desnitrificação pode ocorrer a inserção de uma fonte externa de carbono, no caso de baixa concentração de matéria carbonácea. As aplicações deste processo normalmente utilizam o sistema de fluxo descendente, porém com técnica de leito expandido (METCALF & EDDY, 1991).

A redução do nitrato com crescimento em biofilmes acontece num reator em coluna, provido de pedras ou material sintético capaz de servir como aderente para as bactérias (TEIXEIRA, 2006). Outras fontes de carbono ou matéria orgânica para realizar a desnitrificação podem ser utilizadas, tais como, metanol, etanol, açúcar (sacarose), esgotos brutos e lodos primários do tratamento de efluentes (FERREIRA, 2000). Existem técnicas diferenciadas que oferecem outras alternativas de tratamento de lodo ativado para remoção do nitrogênio, que não utilizam estágios separados ou lodos ativados múltiplos. Segundo Ferreira (2000), os processos conjugados empregam como fonte de carbono para a desnitrificação a própria carga orgânica do efluente bruto e acabam usando menos oxigênio e alcalinidade.

Eutrofização da água

A eutrofização em lagos naturais ou artificiais está relacionada ao crescimento excessivo das plantas aquáticas. Normalmente este fenômeno ocorre devido há demasiada quantidade de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo somados a disponibilidade de luz no ambiente. O aporte da carga orgânica está diretamente associado ao uso do solo pertencente à bacia hidrográfica que abastece o lago.

Reservatórios de água localizados numa bacia hidrográfica em que o uso do solo é composto por matas e florestas tende a ter quantidade reduzida de nutrientes no corpo d'água, pois os nutrientes provenientes da matéria orgânica que são lixiviados pelo solo acabam sendo absorvidos pelas raízes das plantas, tornando-se um ciclo quase fechado (VON SPERLING, 1995). Ao mudarmos para um cenário agrícola o reservatório tende a receber um aporte maior de nutrientes, estes provenientes da aplicação de fertilizantes nas culturas. O aumento da carga de nitrogênio e fósforo no solo contribui para o enriquecimento de nutrientes nas águas

subterrâneas e superficiais. O escoamento superficial com alta concentração de carga orgânica acaba desaguando no reservatório e contribuindo para a ampliação da população de algas, e consequentemente maior absorção pelos níveis tróficos mais elevados.

Na bacia hidrográfica caracterizada como ambiente urbano, a taxa de eutrofização ocorre mais rapidamente. Os fatores que aceleram este processo estão relacionados ao assoramento das drenagens devido à implantação de loteamentos, a drenagem pluvial e esgotos. Os esgotos são os maiores contribuintes da carga de nitrogênio e fósforo, pois neles estão presentes fezes e urina, restos de alimentos, detergentes e outros subprodutos das atividades humanas que servem como fontes destes nutrientes. O elevado aporte de nutrientes no reservatório, aliado a demasiada insolação por um período prolongado poderá gerar superpopulação de algas (floração das águas), que por sua vez formará uma camada superficial impedindo a passagem da luminosidade, causando a morte de populações em níveis inferiores (VON SPERLING, 1995).

A disponibilidade dos nutrientes de nitrogênio pode estar relacionada à mistura da água no reservatório, sendo refletido na alternância das espécies de algas durante as estações do ano. Estudos realizados no reservatório Faxinal em Caxias do Sul – RS (BECKER, 2008), demonstram que em cenário de estabilidade da coluna de água, altas temperaturas e alto fósforo, durante o verão favoreceu o crescimento das cianobactérias fixadoras de nitrogênio, enquanto que na primavera, após a mescla da coluna d'água, juntamente com a diminuição da concentração de fósforo solúvel reativo tornam-se dominante as populações de diatomáceas.

1.3.3. Geoquímica de isótopos ambientais

Isótopos são elementos químicos com mesmo número de prótons, mas com diferente valor de massa atômica. Os isótopos podem ser classificados como radioativos (instáveis) ou estáveis. Nos isótopos instáveis o decaimento radioativo sofre desintegração espontânea por emissão de partículas nucleares Alpha (α) e Beta (β), ou radiação eletromagnética Gama (γ), deste processo resulta como produto os isótopos radiogênicos. Já os isótopos estáveis não sofrem decaimento, mas são identificados pela diferença de massa e a realização do processo de fracionamento.

Isótopos Estáveis

O fracionamento isotópico ocorre durante as reações termodinâmicas (fusão, solidificação, evaporação e condensação) e reações químicas que resultam em diferentes razões isotópicas. Segundo White (2005), o cientista Harold Urey, na primeira metade do

século XX, iniciou estudos sobre a dependência da temperatura no fracionamento isotópico. De acordo com Faure & Mensing (2005), a temperatura e diferença de massa são os principais fatores que controlam o fracionamento isotópico dos elementos químicos estáveis. A umidade e salinidade também possuem influência no fracionamento cinético durante a evaporação da água. No meio ambiente os processos físicos, químicos e biológicos são responsáveis por reações de equilíbrio irreversíveis de cinética unidirecional e reversíveis (KENDALL & DOCTOR, 2003). A diferença de massa segrega os isótopos em pesados e leves. Isótopos leves são mais reativos tornando-se mais concentrados no produto da reação. Enquanto que os isótopos pesados são enriquecidos nos reagentes e possuem ligações químicas mais fortes.

Alguns dos isótopos estáveis são intitulados ambientais devido à importância como ferramenta na identificação das possíveis fontes de contaminação. No estudo de águas os isótopos ambientais considerados mais importantes são hidrogênio (^1H , ^2H , ^3H), oxigênio (^{16}O , ^{18}O), carbono (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C), nitrogênio (^{14}N , ^{15}N) e enxofre (^{32}S , ^{34}S). O hidrogênio pode ser encontrado no meio ambiente em três configurações (^1H -*protium*, ^2H -*deuterium*, ^3H -*tritium*). As formas ^1H e ^2H são isótopos estáveis usados em avaliações ambientais ligadas ao ciclo hidrológico. O *tritium* é um isótopo radiogênico com meia-vida de $T_{1/2} = 12,32$ anos, utilizado como traçador na hidrologia para medir influência das águas fluviais na plataforma costeira, velocidade de fluxo linear de água e evidência de recarga ativa nas águas subterrâneas. No caso do oxigênio existem três isótopos estáveis (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O), sendo que são utilizados como isótopos ambientais (^{16}O , ^{18}O). A razão isotópica absoluta do oxigênio ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,00204$) juntamente com a razão de abundância entre os isótopos de hidrogênio ($^2\text{H}/^1\text{H} = 0,00015$) são realizadas através de espectrômetro de massa, num processo de medição da diferença da razão de abundância entre a amostra e o padrão internacional.

O padrão internacional adotado para isótopos de hidrogênio e oxigênio na água é o VSMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water (COPLEN, 1996). Os valores médios da composição isotópica da água do mar são representados por Delta (δ) e indicados em per mil (‰). No gráfico de razão isotópica, em relação ao padrão, os valores positivos indicam enriquecimento no isótopo de maior massa, enquanto que os valores negativos representam empobrecimento deste isótopo (Figuras 5 e 6).

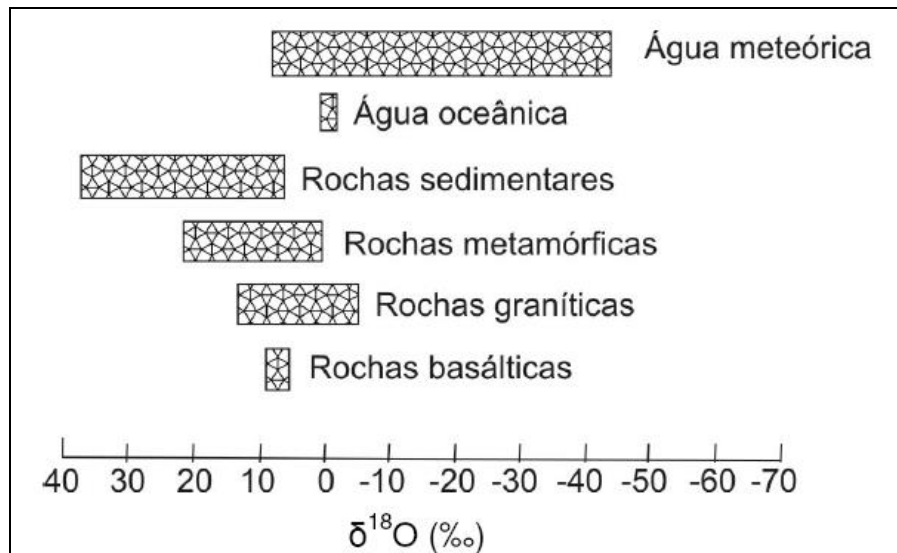


Figura 5. Razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ em relação ao padrão SMOW. Fonte: Souto, 2007.

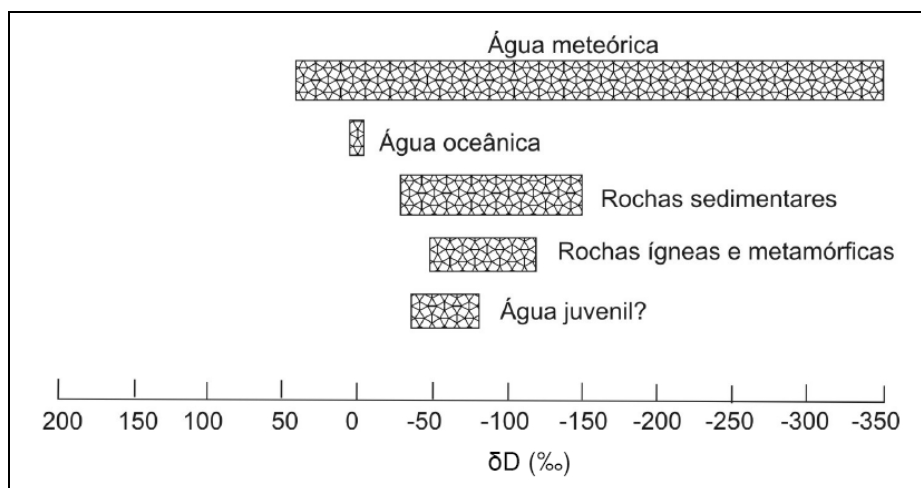


Figura 6. Razão D/H relativo ao padrão SMOW, em materiais geológicos. Fonte: Souto, 2007.

Os isótopos de nitrogênio são aplicados, principalmente, em cenários hidrológicos devido a sua grande disponibilidade no meio ambiente e capacidade de distinguir fontes de poluição nitrogenadas responsáveis pela contaminação de águas superficiais e subterrâneas. O isótopo ^{15}N também pode auxiliar em estudos biogeoquímicos, indicar a direção de massa das águas presentes no subsolo, investigações paleoceanográficas, indicador de nível trófico e informações sobre o manto terrestre.

A abundância natural na atmosfera do nitrogênio está representada por 99,63% (^{14}N) e 0,37% (^{15}N). A razão entre os isótopos $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ é 0,00371 e o padrão internacional de referência utilizado é o N_2 (atmosférico), sendo necessário 2 mg para realizar uma análise da razão $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (SOUTO, 2007). A abundância deste isótopo na atmosfera é relativamente constante devido às características inertes do nitrogênio atmosférico resultando em $\delta^{15}\text{N}$ igual a zero.

Estudos realizados com $\delta^{15}\text{N}$ relatam 100% dos resultados com variação de -50 a 50‰ (Figura 7). No entanto, a maior parte dos valores de δ no ciclo do nitrogênio exógeno observados flutuaram entre -10 e 20‰, conforme Heaton (1986), Owens (1987), Peterson e Fry (1987) e Kendall (1998). A precisão analítica para determinação do $\delta^{15}\text{N}$ por técnicas simplificadas com combustão já podem atingir 0,1-0,2‰ (HOEFS, 2009).

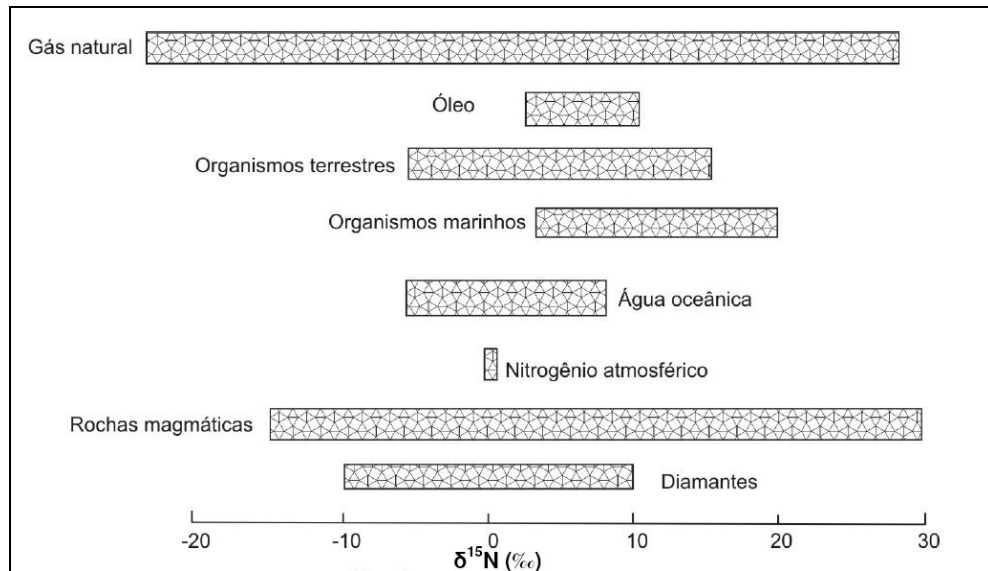


Figura 7. Razão $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ de importantes compostos de nitrogênio, relativo ao padrão de nitrogênio atmosférico. Fonte: Souto, 2007.

Segundo Kendall & Aravena (2000), as transformações sofridas pelo nitrogênio em que são consumidos preferencialmente isótopos leves ao invés dos pesados ocorrem devido reações irreversíveis realizadas por bactérias durante o processo de fracionamento cinético. Os principais processos bioquímicos relacionados com o fracionamento isotópico do nitrogênio envolvem as fases de nitrificação, desnitrificação e a fixação de nitrogênio. Durante as reações os isótopos mais leves ^{14}N reagem com maior facilidade, assim ocasionando valores mais positivos em $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$.

O processo de fixação do nitrogênio ocorre nas raízes das plantas pela ação bacteriológica formando produtos orgânicos que apresentam valores de $\delta^{15}\text{N}$ pouco inferior a 0‰, variando de -3 a +1‰ (FOGEL & CIFUENTES, 1993). A fixação do nitrogênio resulta em leve fracionamento do isótopo N. A reação de volatilização da amônia tem grande importância no fracionamento isotópico associado a reações de equilíbrio por troca. O fator de fracionamento de isótopos na volatilização da amônia foi quantificado de 1,025-1,035 (KIRSHENBAUM *et al*, 1947; MARIOTTI *et al*, 1981). Dados experimentais obtidos por Nitzsche e Stiehl (1984) revelam fator de fracionamento da ordem de 1,0143 a 250°C e de 1,0126 a 350°C. De acordo com Bateman (2007), fertilizantes orgânicos tornam-se

isotopicamente mais pesados devido ao favorecimento no processo de volatilização do $^{14}\text{N-NH}_3$ em relação ao $^{15}\text{N-NH}_3$ resultando no enriquecimento do solo em ^{15}N .

No processo de nitrificação ocorrem duas reações principais, a oxidação do amônio para nitrito e do nitrito para nitrato. A oxidação mais lenta do amônio para nitrito permite maior fracionamento do isótopo N, enquanto que a oxidação do nitrito para nitrato resulta em menor fracionamento devido à rapidez da reação. Em sistemas com N limitado o fracionamento isotópico é mínimo. As reações de desnitrificação do nitrato enriquecem o $\delta^{15}\text{N}$ exponencialmente no produto residual, à medida que a concentração de nitrato diminui. Pesquisas recentes demonstram que fatores de fracionamento no processo de desnitrificação podem variar de 10-30‰ (HOEFS, 2009).

Os isótopos de nitrogênio são uma ferramenta essencial na investigação das fontes de contaminação do meio ambiente por compostos nitrogenados. Segundo Heaton (1986), isótopos de N são capazes de distinguir as principais fontes de nitrato, tais como resíduos de fertilizantes, animais ou esgoto. Os fertilizantes sintéticos possuem uma amplitude de resultados $\delta^{15}\text{N}$ de -4 a 4‰, enquanto resíduos de origem animal constam valores de $\delta^{15}\text{N}$ acima de 5‰ (HOEFS, 2009). De acordo com Kendall (1998), geralmente os valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre 2 e 30‰ refletem origem de fertilizantes orgânicos (adubos verdes, compostos e restos líquidos ou sólidos de animais).

O desenvolvimento de pesquisas comparativas entre fertilizantes sintéticos nitrato-N e amônio-N demonstram diferença na razão isotópica de 3.9‰, sendo o amônio-N isotopicamente mais leve do que o nitrato-N em todas as análises do grupo de amostras (FREYER & ALY, 1974). Baseada em levantamento bibliográfico Vitória *et al.* (2004), revela que os valores médios do nitrato-N são levemente enriquecidos (média 1,8‰) de ^{15}N comparando com os valores do nitrogênio atmosférico. Já o amônio-N demonstrou empobrecimento (média -0,6‰) do ^{15}N em relação ao nitrogênio atmosférico.

Estudos isotópicos de nitrogênio em fertilizantes utilizados na agricultura orgânica demonstraram que os adubos possuem a média mais alta dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ (8.1‰), abrangendo uma variação de 3.5-16.2‰ (BATEMAN, 2007). A análise bibliográfica de outros dados isotópicos provenientes de fertilizantes orgânicos demonstra que a maior média de $\delta^{15}\text{N}$ foi 8.6‰ e teve abrangência de 0.6-36.7‰ (BATEMAN, 2007). A razão isotópica de fertilizantes orgânicos tem relação com a dieta alimentar adotada pelo grupo de origem animal. Animais herbívoros tendem a gerar produto isotopicamente mais leve do que animais carnívoros.

Análises realizadas em fertilizantes sintéticos convencionais e fertilizantes orgânicos permitidos na agricultura orgânica demonstram que o tempo de aplicação dos fertilizantes, a

condição de umidade do solo e o acúmulo da concentração de nitrato e da composição isotópica do N-nitrato na água de irrigação podem influenciar na determinação da composição isotópica do nitrogênio (BATEMAN, 2007).

A determinação das fontes de nitrato em meios aquáticos pode ser realizada com maior precisão através da conciliação de isótopos estáveis de nitrogênio e oxigênio. Os isótopos de oxigênio estão presentes em todos os processos microbiológicos que envolvem a oxidação do nitrogênio. Durante o processo de nitrificação são introduzidos três átomos de oxigênio na formação da molécula de nitrato. Dois átomos de oxigênio são derivados da água contida no ambiente, enquanto que o terceiro átomo provém do ar (HOLLOCHER, 1984). Assim resultando $^{18}\text{O-NO}_3^-$ entre 0 e 15‰, dependendo das condições do ambiente (MAYER *et al.*, 2001). Nos solos os três átomos originais de oxigênio da molécula de nitrato são removidos durante o processo de imobilização, posteriormente ocorrendo uma substituição por três novos átomos de ^{18}O durante o processo de mineralização. O valor resultante de ^{18}O destes processos (<15‰) é indicativo de nitrato por nitrificação no solo.

No processo de denitrificação microbiana em meio aquoso os isótopos mais leves ^{14}N e ^{16}O são preferencialmente metabolizados resultando no enriquecimento em isótopos pesados de ^{15}N e ^{18}O no nitrato residual (MARIOTTI *et al.*, 1981). Estudos recentes revelam que durante o processo de denitrificação os valores $\delta^{15}\text{N}$ aumentam o dobro dos valores $\delta^{18}\text{O}$ (BOTTCHEER *et al.*, 1990).

O nitrato presente na deposição atmosférica possui valores positivos de ^{18}O com variação δ de 30-80‰ (DURKA *et al.*, 1994; KENDALL, 1998). Os fertilizantes sintéticos apresentam valores de $^{18}\text{O-NO}_3^-$ entre +22 e +3‰ (AMBERGER, 1987). Nitrato derivado do processo de nitrificação em solos apresenta valores de ^{18}O inferiores a 15‰ desta forma mostrando similaridade com baixos valores de ^{18}O observados em esgotos e adubos (ARAVENA *et al.*, 1993).

Os valores obtidos de nitrato dissolvido podem ser expressos no gráfico $\delta^{15}\text{N}$ (‰) vs $\delta^{18}\text{O}$ (‰) que estabelece o ambiente de origem do nitrato, sendo as principais fontes a deposição atmosférica de nitrato, nitrato de fertilizantes sintéticos, nitrato proveniente do processo de nitrificação no solo e nitrato oriundo de esgoto e fertilizantes orgânicos (Figura 8).

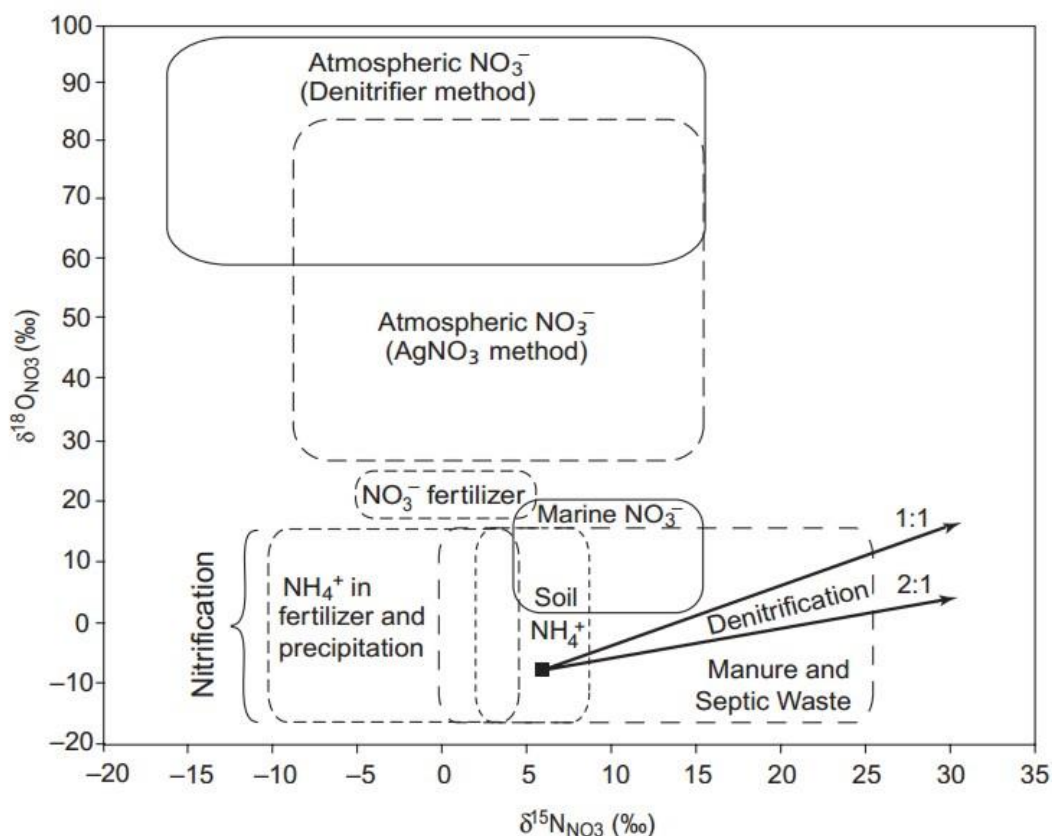


Figura 8. Relação $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrito}}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrito}}$ em per mil (‰) indicando fontes de nitrato em vários ambientes. Fonte: Kendall, 2007.

Isótopos de Chumbo e Estrôncio

O chumbo ocorre na natureza através de quatro isótopos, ^{204}Pb (1,4%) que pode ser considerado como estável, enquanto os ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) e ^{208}Pb (52,4%) constituem produtos do decaimento radioativo de ^{238}U (meia-vida de 4,5Ga), ^{235}U (meia-vida de 0,7 Ga), ^{232}Th (meia-vida de 14,1 Ga), respectivamente. Os três isótopos de Pb radiogênicos representam o final de uma série de decaimentos, onde existem elementos intermediários (Figura 9). A abundância destes isótopos é expressa em relação ao ^{204}Pb , que existe em menor disponibilidade. Rabinowitz & Wetherill (1972), indicam utilizar as razões entre os três isótopos radiogênicos em estudos ambientais.

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

Figura 9. Série de decaimento radioativo do U, Th e Pb. Meia-vida do elemento representada por a= anos, d= dias, h= horas, m= minutos e s= segundos. Fonte: Kraemer & Generaux, 1998.

O Chumbo possui assinaturas isotópicas que são consideradas eficientes indicadoras na determinação de diferentes fontes antrópicas ou naturais de potenciais contaminantes. As razões isotópicas de Pb podem distinguir fontes antigas ou recentes de poluição humana, e determinar origem e vias de transporte do contaminante, diferenciando Pb proveniente de minérios, aditivos de gasolina, aerossóis, rochas e solos (CHARALAMPIDES *et al.*, 2002).

Os solos são objetos de muitos estudos ambientais utilizando isótopos de Pb, devido a tendência de imobilidade do chumbo por adsorção ou precipitação. Deutsch (1997), esclarece que em condições de ambiente redutor o Pb pode formar minerais de sulfeto insolúveis, enquanto que em circunstâncias oxidantes formam-se carbonatos ou óxido/hidróxidos. A adsorção do Pb ocorre normalmente com a matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn. O chumbo pode tornar-se móvel quando o pH atinge valor abaixo de 3,1, outra forma de aumentar a mobilidade é através da formação de complexos orgânicos, como solventes de tintas.

Chow (1970) observou que em solos de beira de estrada, existem diferenças nas assinaturas isotópicas do Pb entre as amostras de topo do solo e de material coletado em uma profundidade de 10 a 15 cm. As amostras de topo demonstraram um forte enriquecimento de Pb e uma composição isotópica de Pb muito similar a um dos aditivos de Pb utilizado na gasolina na região de amostragem. Hansmann & Köppel (2000), identificaram diferentes

fontes antropogênicas em solos poluídos na Suíça utilizando as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Observaram mistura de fontes com acúmulo de Pb antropogênico desde o tempo dos Romanos, e deposição via aérea através de aerossóis com Pb de origem antropogênica e natural.

Na Itália, Tarzia *et al.* (2002), aplicaram a metodologia de isótopos de Pb para avaliar a existência de contaminação antrópica nos solos de uma área industrial. O estudo constatou mistura potencial de fontes do Pb, sendo observada a sobreposição das assinaturas identificadas em materiais de resíduo industrial e as razões isotópicas características de fonte hidrotermal, da região. Grezzi *et al.* (2011), realizou estudo de isótopos de Pb nos solos e nas águas subterrâneas no litoral italiano. Os resultados das amostras de solo mostraram ausência de contaminação, devido a assinatura isotópica compatível a rocha-mãe. Por outro lado, foi identificado nas águas subterrâneas Pb antropogênico com razão isotópica relacionada aos pesticidas utilizados na região de estudo.

Estudo realizado em sedimentos do rio Maritsa (Bulgária) para analisar a influência de metais oriundos da atividade mineira utilizou os isótopos de chumbo como traçadores. As assinaturas isotópicas demonstraram claramente a contaminação dos sedimentos pelos resíduos mineiros descartado na bacia hidrográfica, comprovando que os isótopos de Pb são eficientes traçadores geoquímicos em sedimentos contaminados pela mineração (BIRD *et al.*, 2010). Cicchella *et al.* (2014), estudaram a distribuição espacial dos elementos químicos no solo agrícola da Itália e constataram níveis de concentração acima do limite permitido pela legislação local. Para determinar as fontes contaminantes realizaram análises de isótopos de chumbo nos solos. As assinaturas isotópicas de Pb sugerem que a agricultura e a estrada de tráfego são as principais fontes de contaminação, por outro lado os solos agrícolas da Itália formam uma tendência de mistura entre as assinaturas das fontes antropogênicas e as geogênicas.

O elemento químico Estrôncio é encontrado no meio ambiente na forma de quatro isótopos, ^{84}Sr (0,6%), ^{86}Sr (9,9%), ^{87}Sr (7%) e ^{88}Sr (82,5%). Dentre os isótopos de estrôncio, o ^{87}Sr é o único derivado de decaimento radioativo, sendo elemento filho do ^{87}Rb (meia-vida de $4,88 \times 10^{10}$ anos). A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é usada para expressar a abundância do isótopo radiogênico em relação ao estável (^{86}Sr). Estes isótopos são considerados ferramentas para detecção da influência de áreas-fonte externas no sistema ambiental. Em amostras de solo estes isótopos podem determinar a relação do intemperismo com a rocha fonte (ÅBERG *et al.*, 1995) e mudanças ambientais. A razão isotópica do estrôncio nas águas naturais é variável e dependente da razão Rb/Sr das rochas que essas águas percolam. No sedimento em suspensão dos rios da Amazônia a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varia de 0,71319 a 0,75640, enquanto que

na forma de material dissolvido a razão é menor entre 0,708776 e 0,733172 (BORDALO, 2007).

A razão isotópica de Sr para amostras de solos indica que o intemperismo está relacionado com o tamanho dos grãos minerais, grãos menores têm uma razão isotópica Sr menor do que os grãos maiores (JACKS *et al.*, 1989; ÅBERG, 1995). Estudo realizado por Pierson-Wickmann (2009), no sudoeste da França, avaliou as fontes potenciais de solutos de cátions nos fluxos de duas bacias hidrográficas, considerando as razões isotópicas de Sr e as concentrações dos cátions em diferentes minerais da rocha, solos lixiviados, águas dos tributários e adubo. Observaram que nos solos e nas águas a contribuição de Sr possui sua origem predominantemente na dissolução dos minerais da rocha, enquanto o Ca^{2+} provém de adubos.

Hosono *et al.* (2007), comparou as assinaturas isotópicas de Sr das águas de quatro rios da bacia do lago Biwa (Japão), com algumas matérias-primas possíveis de contaminação (irrigação, cultivo de arroz, fertilizantes, solos e detergentes) e observaram que os fertilizantes afetam fortemente a composição química da água dos rios monitorados. Este estudo sugere o Sr de fertilizantes dissolve e incorpora imediatamente em solos, que fornecem águas dos poros para os rios. Böhlke & Horan (1999), distinguiram duas fontes principais de Sr utilizando análises químicas e a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em águas subterrâneas rasas sob terras agrícolas na proximidade de Maryland. O estudo identificou o Sr antropogênico com o uso de fertilizantes e foi relativamente radiogênico (0,715), sendo mais abundante em águas mais jovens devido as taxas de aplicação de fertilizantes aumentarem durante a última metade do século XX, por outro lado observaram que o Sr proveniente do carbonato de marinho foi relativamente não-radiogênico (0,708), e foi adicionado às águas subterrâneas que circularam através dos sedimentos calcários em profundidade.

De acordo com Christian *et al.* (2011), embora a aplicação de isótopos de Sr exigir outros marcadores geoquímico e/ou biológicos, para distinguir as contribuições de diferentes fontes contaminantes as águas utilizadas no abastecimento municipal, a assinatura isotópica do Sr pode ser um indicador robusto da entrada total de antropogênico no sistema hídrico. Um exemplo onde este método está sendo aplicado é St. Louis, MO., na qual o background foi construído com base nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de rochas carbonáticas marinhas do Mississippiano, com valores geralmente <0.7085 (BURKE *et al.*, 1982; BANNER & KAUFMAN, 1994). Esta cidade capta sua água municipal dos rios Mississippi e Missouri, em que os valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são 0,70953 e 0,70998, respectivamente (GOLDSTEIN & JACOBSEN, 1987).

1.4. Contexto geológico da área em estudo

O Estado do Rio Grande do Sul, em parte, está inserido no contexto geológico da Bacia do Paraná. Durante a evolução desta bacia foram produzidos registros estratigráficos e tectônicos que podem ser correlacionados nas quatro províncias geológicas denominadas como Escudo Sul-Rio-Grandense, Depressão Periférica, Planície Costeira e Planalto da Serra Gaúcha.

A drenagem da região do Planalto da Serra Gaúcha está controlada pelo tectonismo rúptil que corta as camadas sedimentares da Bacia do Paraná e o pacote vulcânico Mesozóico da Formação Serra Geral. Durante a extrusão vulcânica wealdeniana, falhas tensionais oriundas da tectônica pré-efusiva da Bacia do Paraná, resultaram na separação dos continentes americano e africano (LOCZY, 1976). Estudos realizados por Northfleet *et. al* (1969), já descrevem a direção preferencial principal dos lineamentos da Bacia do Paraná como NW-SE, relatando a existência de uma segunda direção preferencial, NNE-SSW. Este sistema de falhamentos suportou reativações tectônicas que resultaram no basculamento de blocos, afetando a sequência estratigráfica da Bacia.

A tectônica que afeta o Embasamento Cristalino Pré-Cambriano e a sequência sedimentar Gonduânica da Bacia do Paraná no Mesozóico Inferior é claramente demonstrada a partir da análise de imagens de satélites em várias bandas. Na área de Caxias do Sul, torna-se distinto que a tectônica rígida da região é intensa, com lineamentos cuja direção predominante é NE-SW, sendo os lineamentos de NW-SE e E-W menos expressivos (BETIOLLO, 2006).

Todos os lineamentos tectônicos verificados na área metropolitana de Caxias do Sul relacionam-se a eventos de natureza distensional (BROSATTO, 2011) e são ressaltados na disposição das redes de drenagem que ocorrem neles encaixadas e exibem quedas bruscas de curso. Estruturas representadas por lineamentos com orientação N40E estão relacionadas geneticamente com os padrões estruturais do Cinturão Móvel Dom Feliciano e com o sistema de falhas NE - SW (FRASCA & LISBOA, 1993). A Falha Caxias transpassa os limites da cidade, possuindo direção NNE /SSW e extensão aproximada de 70 km. Os lineamentos associados são em geral de pequeno porte, embora na região em estudo seja observada uma estrutura de grande porte, que corta o reservatório da represa Maestra.

A região em análise e seu entorno está localizada na porção meridional da Bacia do Paraná e contém unicamente três unidades litoestratigráficas, a Formação Botucatu, recoberta pelo pacote vulcânico da Formação Serra Geral e, ao longo das drenagens principais,

sedimentos quaternários. As duas primeiras fazem parte dos eventos Mesozóicos de idade Juro-Cretácea da bacia, pertencentes ao Grupo São Bento.

Os depósitos da Formação Botucatu apresentam exposições ao longo de toda a depressão periférica do Rio Grande do Sul. Na região de Caxias do Sul aparecem na zona basal dos vales mais profundos, constituídos por arenitos eólicos com estratificação cruzada de médio e grande porte, representando condições desérticas de antigas dunas crescentes simples à localmente compostas. A espessura máxima atingida pela Formação Botucatu não ultrapassa 150 metros e a idade de deposição reconhecida como provável, tendo em vista a ausência de fósseis, deve estar situada entre o Triássico Superior e o Jurássico Inferior.

A composição dos arenitos da Formação Botucatu corresponde a quartzo-arenitos, localmente graduando a sub-arcóseos, o que decorre do aumento local de grãos feldspatos. O arcabouço da rocha é constituído por grãos arredondados e com boa seleção granulométrica, cimentados por material silico-ferruginoso, que pode passar a carbonático, próximo ao contato com os primeiros derrames basálticos superpostos.

Lentes de arenitos entre-derrames (intertrapianos) avermelhados e com as mesmas características da Formação Botucatu ocorrem intercalados nos primeiros derrames basálticos, possuindo espessura máxima da ordem de 10 a 15 metros. Pelas características estratigráficas estas lentes, são descritas como pertencentes à Formação Serra Geral.

No contato entre os arenitos da Formação Botucatu, ou mesmo com os arenitos intertrapianos e os primeiros derrames basálticos da Formação Serra Geral são registrados diques sub-verticais de arenito com até 5 centímetros de espessura e que se propagam verticalmente por 2 a 4 metros de altura, ao longo de diaclases sub-verticais.

O vulcanismo da Formação Serra Geral ou da Província Magmática Paraná apresenta características geoquímicas distintas ao longo da bacia. A Sub-Província Setentrional localizada, ao norte do lineamento Piquiri (PR) mostra, predominantemente, basaltos toleíticos enriquecidos em titânio ($TiO_2 > 2,0\%$) e unidades vulcânicas ácidas porfiríticas do tipo Chapecó, caracterizadas por megafenocristais de plagioclásio. A Sub-Província Meridional da Bacia do Paraná, ao sul do Rio Pelotas (RS), que engloba a área em estudo, é caracterizada pelo empilhamento de derrames basálticos toleíticos com baixos teores em titânio ($TiO_2 < 1,5\%$), intercalados em sua parte superior ou encimados por unidades ácidas de derrames ácidos ou unidades vulcanoclásticas tabulares de caráter ignimbrítico e composição riodacítica denominados como do tipo Palmas. A região localizada entre as duas sub-províncias corresponde à Sub-Província Central que apresenta basaltos e unidades ácidas de todos os tipos mencionados.

A Formação Serra Geral formou-se durante uma das maiores manifestações vulcânicas da história, entre 137 e 127 Ma (RENNE *et al.*, 1992). Essa formação ocupa uma área, no Rio Grande do Sul, de 137.000 km² equivalente a 50% da área do Estado (HAUSMAN, 1996). O vulcanismo da Bacia do Paraná foi correlacionado com as efusões análogas do Karro na África e do Deccan na Índia através do estudo realizado por Leinz (1949). Este autor também caracterizou como rochas ácidas o perfil Tainhas-Três Forquilhas (RS), nomeando-as de hialodacito. Segundo Leinz (1949), as geoclases relacionadas à deriva continental, no Rio Grande do Sul, estão relacionadas a duas zonas tectônicas denominadas como Torres-Pousadas e São Gabriel-Santa Maria. Estudos de composição química realizados em derrames da parte superior da Formação Serra Geral mostram enriquecimento em SiO₂ e K, entretanto, observou-se empobrecimento em Fe, Ti, Mg e Ca, desta forma indicando processos de assimilação subcrustal e diferenciação magmática (GUIMARÃES, 1960).

As sequências vulcânicas básicas e ácidas da Formação Serra Geral estão distribuídas nas Fácies Alegrete, Esmeralda, Paranapanema, Palmas, Chapecó, Gramado e Várzea do Cedro. As litologias que constituem o pacote vulcânico são representadas por derrames de basaltos toleíticos a andesi-basaltos, na base da sequência, e riodacitos, riolitos e dacitos, predominantemente na porção superior (IBGE, 1986; ROISENBERG, 1990). As estruturas geológicas primárias associadas aos derrames vulcânicos desta Formação seguem um padrão relacionado com a taxa de resfriamento e a composição das litologias associadas. Estas estruturas estão dispostas em três zonas principais (ROISENBERG & CHIES, 1987; ROISENBERG, 1990):

- Zona basal: constituída por vidros vulcânicos (de coloração preta a vermelha), brechas e rochas maciças;
- Zona central: é a mais espessa de derrame e pode alcançar até 60 metros. Essa zona é caracterizada por dois tipos preferenciais de estruturas primárias: as juntas horizontais (planares e retilíneas, com espaçamento centi a decimétrico regular) e as juntas verticais, que ocorrem sobrepostas as primeiras, mas que são menos regulares e que podem apresentar desde aspecto maciço, até porção intensamente fraturada;
- Zona superior: é composta por rochas vulcânicas vesiculares a amigdalóides (preenchidas por zeolitas, carbonatos e quartzo).

Conforme estudos geoquímicos em derrames da Formação Serra Geral na região em estudo, as rochas básicas foram classificadas como vulcânicas do Tipo Gramado e as ácidas Tipo Palmas (BELLIENI *et al.*, 1986; PEATE *et al.*, 1992).

A Fácies Gramado, datada de 132 milhões de anos, está inserida nas vulcânicas mesozóicas básicas e intermediárias da bacia do Paraná no Rio Grande do Sul (ROISENBERG & VIERO, 2000). Essa fácies corresponde aos derrames basálticos granulares finos a médios, melanocráticos, que contêm níveis de vesículas bem desenvolvidos no topo e incipientes na base dos derrames, em geral preenchidas por zeólitas, carbonatos e saponita (RAMGRAB *et. al.*, 2004).

A Fácies Palmas/Caxias, com idade de 131 milhões de anos (ROISENBERG & VIERO, 2000), se insere na seqüência vulcânica mesozóica de composição ácida da bacia do Paraná e ocupa o topo da seqüência de derrames da Formação Serra Geral. É constituída por riolitos, riodacitos e quartzo-latitos que cobrem 50.000 km² no Rio Grande do Sul e têm uma espessura máxima de 400 metros na porção central da escarpa meridional (ROISENBERG & VIERO, 2000). Essas rochas são mesocráticas, granulares finas a microfaneríticas com horizontes superiores que exibem disjunção tabular regular bem desenvolvida e raras vesículas preenchidas por sílica. Os derrames possuem centros maciços, estruturas de fluxo laminar e dobras (RAMGRAB *et al.*, 2004).

De acordo com Peate (1997) e Nardy (2008), na região metropolitana de Caxias do Sul predomina em superfície as unidades ácidas ignimbríticas do tipo Palmas, fácies Caxias (Figura 10). No conjunto, alcançam espessuras da ordem de 300 metros, registrando-se intercalações de derrames de basaltos nas porções da base da seqüência. A resistência ao intemperismo das vulcânicas ácidas gera solos rasos, que podem localmente apresentar espessuras maiores nas zonas afetadas por tectonismo e sujeitas à percolação de água. Nas bacias de captação das represas Faxinal e Maestra ocorrem unidades ácidas do tipo Palmas, representando a parte central e a zona bandada da camada, constituídas por rochas com afíricas com raros microfenocristais de plagioclásio e clinopiroxênio imersos numa matriz microcristalina a subvítrea, com abundantes intercrescimentos quartzo-feldspáticos e micrólitos de plagioclásio, piroxênio, anfibólio e magnetita.

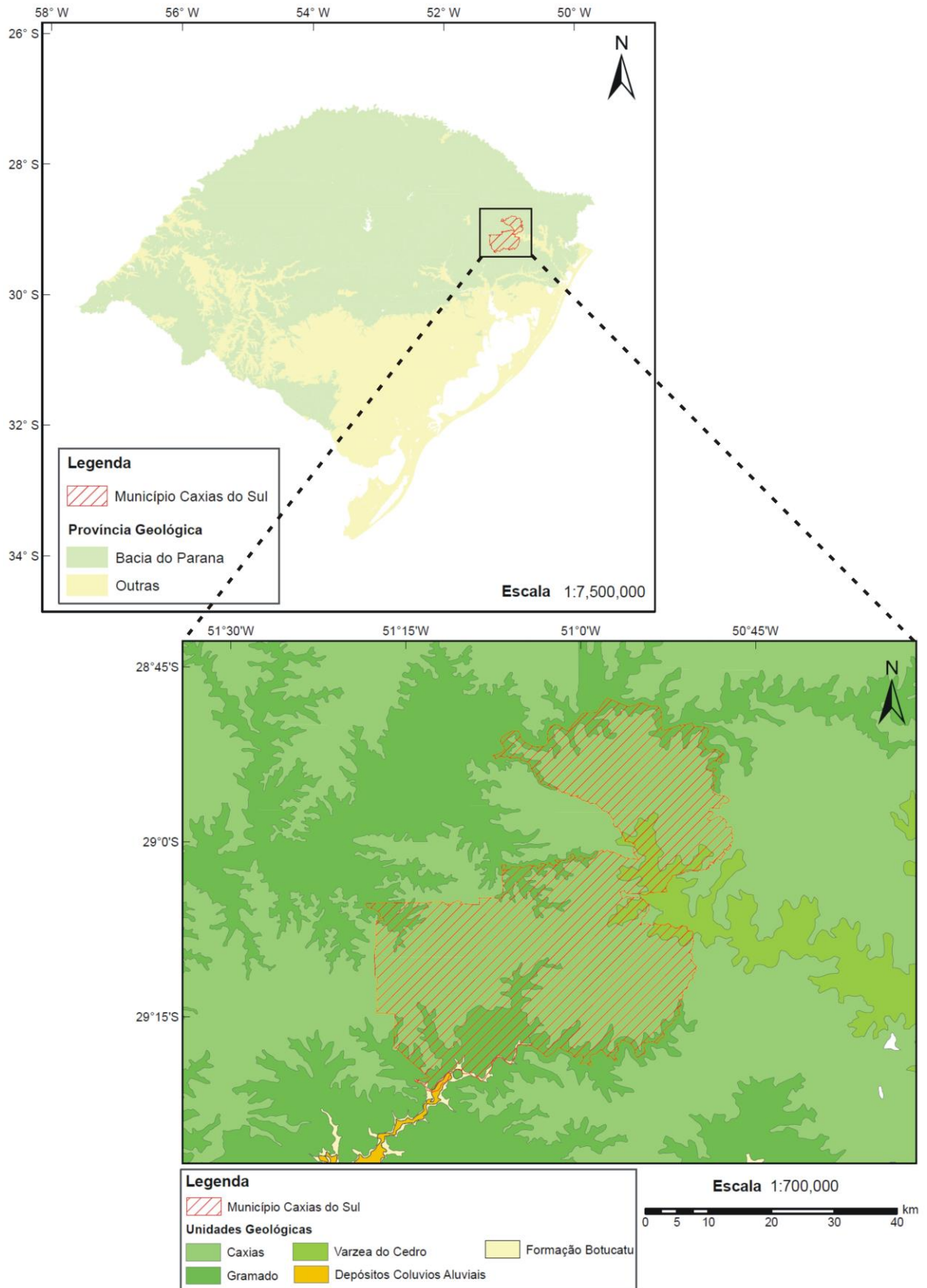


Figura 10. Mapa geológico da região do estudo. Fonte: modificado de CPRM, 2010.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Mapeamento e caracterização do uso do solo

O uso do solo foi mapeado em duas etapas. Na primeira foram determinados os tributários com maior relevância para os reservatórios e as respectivas microbacias de contribuição. A bacia de captação Faxinal foi seccionada em sete sub-bacias, cada uma correspondendo a um ponto de monitoramento (Fx-01, Fx-02, Fx-03, Fx-04, Fx-05, Fx-06 e Fx-07), enquanto a bacia de captação Maestra foi dividida em duas sub-bacias (Ma-01 e Ma-02). Os pontos de background correspondem a Fx-Br e Ma-Br. As vazões médias de cada ponto monitorado foram determinadas por medição a Vau em diferentes períodos, resultando em uma vazão específica média (Tabela 1).

Tabela 1. Valores da vazão média a Vau (L/s) e média específica (L/s/km²)* observados nos pontos utilizados para coleta de amostras de sedimentos e águas.

Pontos	Fx-01	Fx-02	Fx-03	Fx-04	Fx-05	Fx-06	Fx-07	Ma-01	Ma-02
a Vau	492,6	266,2	66,2	220,2	87,6	106,8	63,1	58,6	75,8
Esp*	19,9	22,1	33,8	32,2	30,9	42,3	39,5	14,5	21,1

A caracterização do uso do solo foi realizada através de sistema de informação geográfica (SIG) analisando imagens de satélite coletadas pelo satélite GeoEye de 2012 e utilizando o software ArcGIS. Na segunda etapa as culturas agrícolas identificadas por SIG foram aferidas em campo através de visitas aos agricultores executando cadastro, coleta de fertilizantes (NPK, Nitrato de Cálcio e corretivo de solo), identificação dos agrotóxicos mais utilizados, tipos de culturas agrícolas e aquisição de pontos georeferenciados nas propriedades.

O período de amostragem foi baseado na época de fertilização dos solos, que ocorrem no início dos meses de janeiro e junho. É possível relacionar a época de coleta com a distribuição pluviométrica mensal média no município de Caxias do Sul baseada em dados coletados nas estações pluviométricas localizadas no aeroporto municipal (período de janeiro de 1948 a setembro de 1979) e na Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária (FEPAGRO), distrito de Fazenda Souza (período de janeiro de 1986 a novembro de 2004). Os dois períodos de coletas apresentam valores de precipitação semelhantes entre 140 e 150 milímetros (Figura 11).

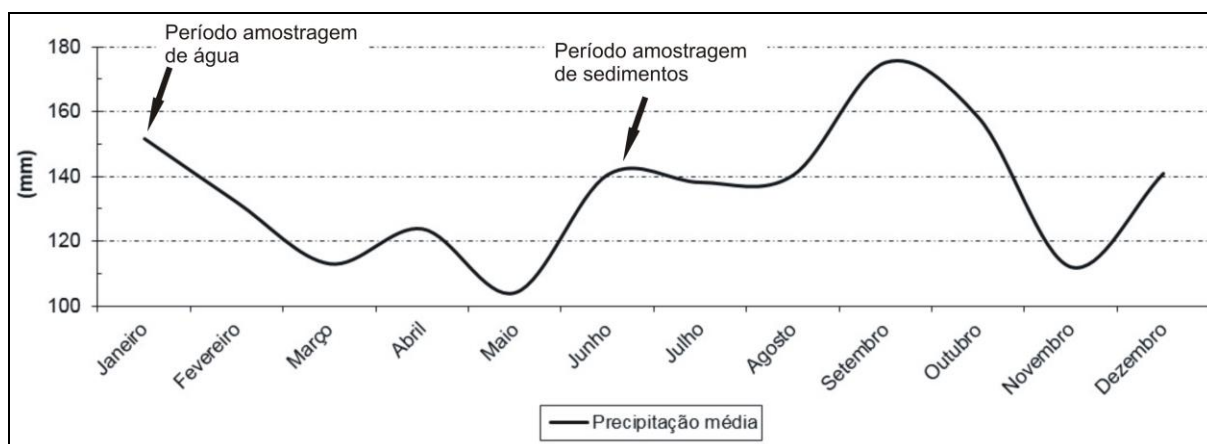


Figura 11. Precipitação média mensal de 1948 a 2004, com falha de 1979 a 1985. Fonte: Aeroporto Municipal de Caxias do Sul e FEPAGRO.

2.2. Preparação e análise multielementar em amostras de sedimentos

As alíquotas de sedimentos de fundo foram coletadas em 14 pontos (Fx-Br, Fx-01, Fx-02, Fx-02a, Fx-03, Fx-04, Fx-04a, Fx-04b, Fx-05, Fx-06, Fx-07, Ma-Br, Ma-01 e Ma-02) dispostos nos leitos dos tributários (Tabela 2).

Tabela 2. Localização (UTM, SIRGAS 2000) dos pontos de amostragem dos sedimentos.

Ponto	Fx-01	Fx-02	Fx-02a	Fx-03	Fx-04	Fx-04a	Fx-04b	Fx-05
mE	497820	497085	499185	496150	494433	495412	496047	493857
mN	6782112	6781593	6780278	6781438	6780618	6779289	6779462	6780301
Ponto	Fx-06	Fx-07	Fx-BR	Ma-01	Ma-02	Ma-BR		
mE	493585	493176	503160	485334	485844	486133		
mN	6780467	6781099	6783379	6780681	6778626	6781479		

As coletas foram realizadas em período após a fertilização do solo, correspondente ao mês de junho de 2012. A amostragem foi realizada de modo a extrair várias alíquotas de material do leito do curso d'água, cujo número e disposição é decorrente da dimensão da secção transversal (Figura 12). Com isto, foi obtida uma amostragem composta para cada ponto que era posteriormente quarteada em laboratório.



Figura 12. Coleta de sedimento de fundo no leito dos tributários estudados.

Uma parte do volume amostrado de cada ponto foi seca à temperatura de 60°C , sendo pulverizadas em gral de porcelana e separadas em peneira de malha de nylon de $0,062\text{ mm}$ a úmido. A fração mais fina foi colocada em recipiente contendo um litro de água destilada, adicionando-se pirofosfato de sódio como antidispersante, enquanto a mais grossa foi separada em várias granulometrias. A fração argila foi analisada com uso de Difratômetro de Raios-X Siemens Bruker AXS do Instituto de Geociências da UFRGS. A outra parte do volume foi acondicionada em saco plástico, congelada e enviada ao laboratório de caracterização de águas da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ) para análise de elementos maiores (Na, K, Ca, Mg, Al e Fe) por ICP-OES e os elementos-traço por ICP-MS. As amostras de fertilizantes também foram enviadas para análise no laboratório de caracterização de águas da PUC-RJ.

No laboratório da PUC-RJ as amostras recebidas foram quarteadas, colocadas em becher de vidro e secas em estufa a 60°C até peso constante. Após, foram peneiradas com trama de 200 mesh (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda.) e guardadas em frascos de polipropileno (Sarstedt). Na abertura das amostras pesou-se cerca de $0,5\text{ g}$ de cada alíquota (Balança Shimadzu AY220) em tubos de polipropileno de 50 mL (Sarstedt) e adicionou-se $5,0\text{ mL}$ de ácido nítrico (Suprapur, Merck), a cada tubo. O tubo foi fechado e deixou-se em temperatura ambiente “overnight”. No dia seguinte, as amostras foram colocadas em um bloco digestor (Fisatom) com temperatura de $80\text{-}90^{\circ}\text{C}$ por 6 horas. Retirou-se as amostras do bloco digestor para aclimatação a temperatura ambiente. No dia seguinte, foi adicionado $1,0\text{ mL}$ de peróxido de hidrogênio (Suprapur, Merck) a cada amostra e as mesmas foram colocadas, novamente, no bloco digestor por 2 horas. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas (Centrífuga Excelsa III Mod. 206 BL, FANEM) para separar o extrato e diluídas para análise no ICP-MS. Os elementos-traços nos sedimentos foram analisados no ICP-MS, tipo Elan DRCII (Perkin Elmer), enquanto que nos fertilizantes utilizou-se ICP-MS,

equipamento Agilent, modelo 7500ce. Os elementos maiores (Na, K, Ca, Mg, Al e Fe) nos sedimentos e fertilizantes foram identificados por ICP-OES, tipo Optima 7300 DV (Perkin Elmer).

2.3. Coleta e preparação de amostras de água

As coletas de água foram realizadas nos tributários em trechos retilíneos, distantes da zona de remanso do lago das represas e no centro da seção transversal a aproximadamente 40% da profundidade de lâmina da água ao final do evento de runoff, em pontos correspondentes aos exutórios das sete sub-bacias (Fx-01 a Fx-07), e em um sítio (Fx-Br) sem influência antrópica para background (Tabela 3).

Tabela 3. Localização dos pontos de amostragem (Datum SIRGAS 2000, Zona 22J).

Ponto	Fx-01	Fx-02	Fx-03	Fx-04	Fx-05	Fx-06	Fx-07	Fx-Br
mE	497820	497085	496150	494433	493857	493585	493176	503160
mN	6782112	6781593	6781438	6780618	6780301	6780467	6781099	6783379

Estas coletas foram realizadas em período correspondente ao mês de junho de 2012. As amostras de água foram coletadas com frascos de polietileno, e filtradas a vácuo utilizando membrana de celulose regenerada com poro 0,45 μ m (Figura 13). Este procedimento de coleta e filtragem foi utilizado para as amostras de águas usadas nas análises de concentração de nitrato, nitrito, cloreto e carbono orgânico dissolvido (COD) e nas análises dos isótopos $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ e $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$. A extração do sedimento em suspensão utilizado para análise das razões isotópicas de Pb e Sr ocorreu durante o processo de filtragem das águas, utilizando a membrana filtrante como receptora do sedimento. Após, a membrana com o sedimento retido foi armazenada em recipiente plástico com tampa. As amostras de água para análise dos isótopos de $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ e $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ foram separadas em quatro volumes, sendo uma alíquota de 0,5ml, duas de 1ml e uma com 1,5ml em vials preparados com uma atmosfera de hélio e ácido fosfórico. As alíquotas para análise de $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ e $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ foram armazenadas em frascos de 50ml e congeladas para o envio ao laboratório.



Figura 13. Coleta de água no leito dos tributários estudados e filtragem a vácuo.

2.4. Análise de isótopos de Deutério e Oxigênio em água

As alíquotas de água foram enviadas ao Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Brasília (LAIS) e analisadas por Espectroscopia de Absorção a Laser de Diodo Sintonizável (EALDS), tipo Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS), equipamento Picarro L2120-i Analyzer. Conforme LAIS, o CRDS baseia-se na medida da taxa de decaimento da intensidade da luz dentro da cavidade. Uma vez que uma quantidade suficiente de luz é injetada dentro da cavidade por uma fonte de laser contínua, a entrada de luz é interrompida e o decaimento da luz armazenada é transmitida para fora da cavidade por meio de um dos seus três espelhos e então é medida por um fotodetector. Utilizando-se um *auto sampler* programável e uma seringa de cromatografia líquida de 5 μ l ou 10 μ l, injeta-se 1 μ l de amostra de água em um vaporizador a 110°C. Após a vaporização da amostra, um fluxo de gás nitrogênio de alta pureza carrega a amostra até a cavidade de medida, que se encontra a uma pressão subatmosférica de 35torr, onde será realizada a medida simultânea do δ D e δ^{18} O por meio de um laser de comprimento de onda fixo e específico para a ligação H–O. Cada amostra é injetada e analisada seis vezes, no qual se descarta o primeiro valor medido para

que seja minimizado o efeito memória. O Padrão internacional utilizado foi Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW), corrigido conforme as normas da International Atomic Energy Agency (IAEA).

As alíquotas dos fertilizantes coletados nas áreas agrícolas foram enviadas ao LAIS para análise de $\delta^{15}\text{N}$. Os resultados foram obtidos por Isotopic Ratio Mass Spectrometry (IRMS), equipamento Thermo Scientific Delta V plus IRMS. De acordo com LAIS, neste equipamento a ionização ocorre por impacto eletrônico – passa-se um feixe de elétrons por uma determinada quantidade de gás (amostra) – que em seguida é acelerado por placas de alta voltagem. Após a ionização e aceleração das moléculas do gás, estas são defletidas em uma trajetória circular por um campo magnético e em seguida se chocam com coletores do tipo *faraday* gerando pulsos elétricos que são medidos e interpretados pelo software do computador. Inicialmente, insere-se de 500 μg a 1000 μg de amostra em capsulas de estanho. Em seguida, o amostrador automático Thermo Scientific MAS 200R introduz a amostra no analisador elementar (TC/EA) Thermo Scientific Flash 2000 HT e converte o nitrogênio contido na amostra em N_2 por combustão dinâmica com injeção automática de oxigênio em um forno especial a 1020°C. A reação atinge uma temperatura de até 1800°C durante alguns segundos. Após, a formação dos gases de interesse e a remoção da água por meio de uma armadilha de perclorato de magnésio, o N_2 é separado em uma coluna cromatográfica e em seguida enviados para o Thermo Scientific Delta V plus IRMS para a determinação do $\delta^{15}\text{N}$. O processamento dos dados e o controle do espectrômetro de massa e seus periféricos são realizados pelo software Isodat 3.0, que garante a qualidade analítica dos dados e o monitoramento dos parâmetros durante a análise. O padrão utilizado foi N_2 atmosférico (AIR-N).

2.5. Isótopos de Nitrogênio e Oxigênio em NO_3^-

As amostras foram enviadas para análise ao Environmental Isotope Laboratory, University of Waterloo, Canada. A determinação dos valores isotópicos $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato foi realizada através da aplicação do método da Denitrificação Química (MCILVIN, M. R. and ALTABET, M. A. 2005; SPOELSTRA, J., 2014). Esta metodologia converte o NO_3^- em NO_2 utilizando um catalizador de cádmio durante 24 horas, em sequência as alíquotas são acondicionadas em frascos contendo 20 ml de um composto rico em hélio e adiciona-se uma solução (ácido acético e azida de sódio) para modificar quimicamente a N_2O . O óxido nitroso é analisado utilizando gás traçador no equipamento GVI IsoPrime-IRMS (TG-IRMS). O limite inferior para análise é de 0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ N-NO_3 (mg), as amostras apresentaram pouco ou

nenhum nitrito (NO_2 <2% de NO_3^-) e a concentração de cloreto foi menor que 1000 mg.L^{-1} . Foi necessário quantificar as concentrações de nitrato, nitrito, carbono orgânico dissolvido (COD) e cloreto presentes nas amostras para realizar a análise de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Os padrões utilizados para determinação do $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato em água foram AIR-N e VSMOW, respectivamente.

2.6. Análise de Nitrato, Nitrito, Cloreto e Carbono Orgânico Dissolvido

As concentrações de N-NO_3^- , N-NO_2 e Cloreto foram determinadas em espectrofotômetro através do método fotométrico, utilizando Kits Merck com ranges N-NO_3^- ($0,2 - 20,0 \text{ mg.l}^{-1}$), N-NO_2 ($0,002 - 1,0 \text{ mg.l}^{-1}$) e Cloreto ($10 - 250 \text{ mg.l}^{-1}$), em equipamento Spectroquant Pharo 300 da Merck.

As alíquotas para análise de COD foram armazenadas em frascos de 30 ml, acidificadas com HCl até pH <2, preservadas em ambiente refrigerado e entregues ao Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (UFRGS). As análises são realizadas através da combustão a 680 graus Celsius e o teor de Carbono é determinado por um detector de raio infravermelho. O modelo do aparelho utilizado é TOC-VCSH/Total Organic Carbon Analyzer SHIMADZU.

2.7. Isótopos de Estrôncio e Chumbo

As análises isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram realizadas no espectrômetro de massa VG 54 Multicoletor Sector enquanto as razões de $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foram realizadas no espectrômetro de massa Triton Multicoletor. Os fertilizantes (NPK, Nitrato de Cálcio e Corretivo de solo) foram movidos em almofariz de ágata, a fim de obter fração <200 mesh e foram digeridas em HCl. Depois de completa a digestão, as amostras foram secas e re-dissolvidas em HCl. As amostras de sedimentos foram pesadas e digerida em concentrado de HF-HNO₃ e HCl em frascos de teflon de 7 ml.

O Sr foi separado por meio de colunas de troca catiônica padrão com uma resina DOWEX AG-50 X 8 (200-400 mesh). O Pb foi separado através de colunas de troca com resina DOWEX AG-1 X 8 (200-400 mesh). A análise dos isótopos de Sr e Pb foram executadas em Re filamentos individuais. O Sr foi depositado com H_3PO_4 , enquanto o Pb foi depositado com H_3PO_4 e gel de sílica. Os isótopos de Sr foram comparados ao padrão de Sr (NBS 987) com valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de $0,710255 \pm 0,0011$ (1σ ; $n = 100$) e o fracionamento foi corrigido para $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. Os isótopos de Pb foram corrigidos para o efeito

fracionada em 0,1% amu^{-1} com base em 38 análises de padrão NBS-981. Os erros analíticos típicos para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ são iguais ou melhores do que 0,1%.

2.8. Métodos estatísticos

A distribuição dos elementos químicos na bacia foi embasado através de estudos de análise estatística descritiva e de análise multivariada dos dados. Na análise descritiva foram determinados os valores de entrada mínima, entrada máxima, primeiro quartil (Q_1), terceiro quartil (Q_3) e mediana. Para obter a medida de variação amostral foi determinada a amplitude interquartil ($\text{IQR} = Q_3 - Q_1$) que relaciona à diferença entre o terceiro e primeiro quartil. O IQR pode ser utilizado para identificar valores discrepantes. Aplicando a equação $Q_3 + 1,5 \cdot \text{IQR}$ e $Q_1 - 1,5 \cdot \text{IQR}$ é possível identificar o intervalo de valores concordantes, já quantias externas são consideradas discrepâncias (LARSON, 2010).

Análise estatística multivariada foi realizada através do software SPSS versão 18. A aplicação do método Análise Componentes Principais (ACP) adotou dados com autovalores acima de 1 e variância acumulada em torno de 70%, conforme Kaiser (1958). Para facilitar a interpretação dos resultados foi utilizado o método de rotação ortogonal Varimax com normalização de Kaiser. Criou-se os gráficos 2d relacionando os autovetores através da Análise Fatorial (AF). Por fim, a análise de agrupamento que tem como objetivo o agrupamento homogêneo por pontos através de espaço n-dimensional de grupos relacionados por coeficientes de similaridade ou de correspondência. Nesta análise foi utilizado o método hierárquico de variância mínima (Ward), que determina a variabilidade de cada grupo e os agrupamentos são realizados após a definição dos pares de casos com menor acréscimo de variabilidade (Landim, 2010), sendo demonstrado graficamente por dendrograma horizontal.

3. CONCLUSÃO INTEGRADORA DOS TRÊS MANUSCRITOS

Os sedimentos de fundo dos córregos da bacia de captação Faxinal apresentaram contaminação e efeito acumulativo por metais pesados provenientes da aplicação de fertilizantes e fungicidas. Os valores identificados para chumbo ultrapassaram o limite para investigação (Resolução CONAMA nº 420/2009) em três pontos monitorados, com destaque para a amostra Fx-02 que excedeu o dobro do valor referido para investigação, tornando-se crítico ao meio ambiente. A anomalia de sódio observada nos sedimentos finos está

relacionada com a descarga direta de esgoto doméstico nos córregos, enquanto que os resultados de ETR presentes nos sedimentos de fundo remetem à origem geogênica, não sendo possível rastrear a interferência dos fertilizantes NPK e nitrato de cálcio aplicados ao longo das bacias estudadas. Os resultados de sedimento em suspensão demonstraram razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ compatíveis com assinaturas isotópicas observadas nas rochas vulcânicas ácidas do tipo Palmas, remetendo a origem do material geogênica. Por outro lado, as razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ apresentaram intervalos com valores mais elevados em comparação com os fertilizantes, demonstrando que o sedimento em suspensão estudado não está contaminado. Os resultados indicam claramente que o assinatura isotópica de fertilizantes e de sulfatos de cobre (KUHN, 2011) são diferentes, e que o sedimento suspenso dos tributários é afetado por sulfato de cobre, utilizado como uma parte da mistura de Bordeaux, que são amplamente aplicados em culturas de frutas na região. As análises isotópicas de ^2H , ^{18}O e ^{15}N nas águas dos tributários da bacia de captação da Barragem do Faxinal e fertilizantes sintéticos, demonstraram que as assinaturas de $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ e $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ apresentam similaridade com o padrão global local para água meteórica (+10‰), sem haver contribuição de água subterrânea de fontes ascendentes. Os valores de $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ nas águas dos tributários são notadamente inferiores aquele encontrado no efluente da estação de tratamento (Fx-ETE). Por outro lado, num ponto à jusante da ETE (Fx-07) a assinatura isotópica de $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ sugere contaminação por resíduos domésticos. Nos demais pontos correspondentes aos outros tributários a razão $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-/\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ demonstra a influência e contribuição de fertilizantes sintéticos. Portanto, através dos resultados obtidos é possível reconhecer que as águas das represas Maestra e Faxinal recebem contaminantes provenientes de diferentes fontes, da aplicação de insumos agrícolas e de descargas de esgoto doméstico sem tratamento.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÅBERG, G., LÖFVENDAHL, R., STIJHOOM, D., RÅHEIN, A. Provenance and weathering depth of carbonaceous Gotland sandstone by use of carbon and oxygen isotopes. *Atmospheric Environment*, **29**:781-9, 1995.

AHN, Y. H. "Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review." *Process Biochemistry*, 41(8): 1709-1721, 2006.

AMBERGER A, SCHMIDT HL. Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft. **Geochim Cosmochim Acta** 51: 2699–2705, 1987.

AMIN, R.S. **Avaliação de parâmetros cinéticos de uma cultura mista de microrganismos destinados à eliminação autotrófica de nitrogênio via oxidação de tiosulfato**. 2008. Dissertação de mestrado. UFSC. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. Florianópolis, SC, 2008.

ANTHONISEN, A. C., LOEHR, R.C., PRAKASAM, T.B.S. E SRINATH, E.G. "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid." **Journal of the Water Pollution Control Federation**, 48(5): 835-852, 1976.

ARAVENA, R.; EVANS, M.L.; CHERRY, J.A. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in sources identification of nitrate from septic systems. **Ground Water** 31, 180-186, 1993.

BATEMAN. A. S. & KELLY. S. D. Fertilizer nitrogen isotope signatures. **Isotopes in Environmental and Health Studies**. Vol. 43, No.3, p.237-247, 2007.

BANNER, J.L., KAUFMAN, J., The isotopic record of ocean chemistry and diagenesis preserved in non-luminescent brachiopods from Mississippian carbonate rocks, Illinois and Missouri. **Geol. Soc. Am. Bull.** 106, 1074–1082, 1994.

BECKER, V. **A importância do regime de mistura sobre a dinâmica fitoplanctônica em reservatórios monomíticos: uma abordagem em diferentes escalas temporais**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas - Botânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Museu Nacional, Rio de Janeiro. 195 f.: 14 il., 2008.

BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PAPATRECHAS, C.; PICCIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A.; STOLFA, D. Petrogenetic Aspects of Acid and Basaltic Lavas from the Paraná Plateau (Brazil): Geological, Mineralogical and Petrochemical Relationship. **Journ. of Petrol.**, 27 (4):915-944, 1986.

BETIOLLO, L.M. **Caracterização estrutural, hidrogeológica e hidroquímica dos Sistemas Aquíferos Guarani e Serra Geral no nordeste do Rio Grande do Sul, Brasil**. 2006. Dissertação de mestrado. UFRGS. Instituto de Geociências. Porto Alegre, 2006.

BIRD, G., BREWER, P.A., MACKLIN, M.G., NIKOLOVA, M., KOTSEV, T., MOLLOV, M., SWAIN, C. Quantifying sediment-associated metal dispersal using Pb isotopes: Application of binary and multivariate mixing models at the catchment-scale. **Environmental Pollution**, 158: 2158-2169, 2010.

BÖHLKE, J.K. & HORAN, M. Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove, MD. **Applied geochemistry** (15) 599-609, 2000.

BORDADO, A.O.; MOURA, C.A.V.; SCHELLER, T. Determinação da composição isotópica de estrôncio em águas naturais: exemplos de sua aplicação em águas subsuperficiais da zona costeira na região Bragatinga-PA. **Química Nova**. Vol.30, nº4, 821-827, 2007.

BOTTCHER, J.; STREBEL, O.; VOERKELIUS, S.; SCHMIDT, H. L.; Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evolution of microbial denitrification in a sandy aquifer. **J. Hydrol.**, 114:413-424, 1990.

BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. "Biology of microorganisms". 8º Edição. New Jersey. Prentice Hall, 1997.

BROSATTO, S. **Contribuição ao estudo geológico-geotécnico da área urbana de Caxias do Sul**. 2011. Trabalho de conclusão do curso de geologia. UFRGS. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS – BR. 96 f. il., 2011.

BURKE, W.H., DENISON, R.E., HETHERINGTON, E.A., KOEPNICK, R.B., NELSON, H.F., OTTO, J.B., Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. **Geology** 10, 516–519, 1982.

CHARALAMPIDES, G., MANOLIADIS, O. Sr and Pb isotopes as environmental indicators in environmental studies. **Environment International**, 28: 147-151, 2002.

CHOW, T.J. **Pb accumulation in roadside soil and grass**. 1970.

CHRISTIAN, L.N.; BANNER, J.L.; MACK, L.E. Sr isotopes as tracers of anthropogenic influences on stream water in the Austin, Texas, area. **Chemical Geology** (282) 84-97, 2011.

CICHELLA, D., GIACCO, L., DINELLI, E., ALBANESE, S., LIMA, A., ZUZOLO, D., VALERA, P., DE VIVO, B. G. Spatial distribution of chemical elements in agricultural and grazing land soil of Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, 154; 129-142, 2015.

CHRISTIAN, L. N., BANNER, J. L., MACK, L. E. Sr isotopes as tracers of anthropogenic influences on stream water in the Austin, Texas, area. **Chemical Geology** (282) 84-97, 2011.

COPLIN, T.B. New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data. **Geochim. Cosmochim. Acta** 60: 3359-3360. 1996.

CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Publicado **DOU nº249**, de 30/12/2009, págs. 81-84. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 19 jun. 2015.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (2010). **Projeto Geodiversidade do Estado do Rio Grande do Sul: Programa geologia do Brasil**. Disponível no GEOBANK www.cprm.gov.br

DEUTSCH, W.J. **Groundwater Geochemistry – Fundamentals and Applications to Contamination**. Lewis Publishers, EUA, 221p, 1997.

DURKA W, SCHULZE ED, GEBAUER G, VOERKELIUS S. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ¹⁵N and ¹⁸O measurements. **Nature** 372: 765–767, 1994.

FAURE, G. & MENSING, T.M. **Isotopes: principles and applications**. John Wiley & Sons. Ed. 807p, 2005.

FERREIRA, E.S. 2000. **Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre.

FOGEL. M.L; CIFUENTES, L.A. Isotope fractionation during primary production. In: **Organic Geochemistry**, ed. by MH Engel, SA Macko, Plenum Press, New York, p. 73–98, 1993.

FRASCA, A.A.S. & LISBOA, N.A. 1993. Contribuição do sensoriamento remoto na compartimentação morfotectônica e morfoestrutural da bacia do Paraná “Grupo São Bento”, RS, e suas relações com as estruturas regionais do embasamento. In: VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO. **Anais**. Curitiba. p.. 211-220

FREITAS, B.O. **Remoção de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito em reator em bateladas sequenciais**. 2009. Dissertação submetida ao departamento de engenharia civil e ambiental da faculdade de tecnologia da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em tecnologia ambiental e recursos hídricos. Brasília, 2009.

FREYER, H.D.; ALY. A. I. M. Nitrogen-15 variations in fertilizer nitrogen. **J. Environ. Qual.**, 3, p.405-407, 1974.

GEHLE, K. 2015. Case Studies in Environmental Medicine: Nitrate/Nitrite Toxicity. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR*. <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.html> (accessed March 15, 2016)

GOLDSTEIN, S.J., JACOBSEN, S.B., The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater. **Chem. Geol. Isot. Geosci.** Section 66, 245–272, 1987.

GREZZI, G., AYUSO, R.A., DE VIVO, B., LIMA, A., ALBANESE, S. Lead isotopes in soils and groundwaters as tracers of the impact of human activities on the surface environment: The Domizio-Flegreo Littoral (Italy) case study. **Journal of Geochemical Exploration**, 109: 51-58, 2011.

GUIMARÃES, D. Fundamentos de petrologia e as rochas ígneas do Brasil. **Boletim da Divisão de Fomento da Produção Mineral**, Rio de Janeiro (107):11-410, 1960.

HANSMANN, W., KÖPPEL, V. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. **Chemical Geology**, 171: 123-144, 2000.

HAUSMAN, A. Províncias hidrogeológicas do estado do Rio Grande do Sul. **Acta Geológica Leopoldensia**. Série Mapas n° 2. Unisinos. São Leopoldo. 127 p, 1996.

HEATON, T. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. **Chem Geol** 59: 87–102, 1986.

HOCHSTEIN, L.I. & TOMLINSON, G. A. The enzymes associated with denitrification. *Annual Review of Microbiology*, v.42, p. 231-261, 1988.

HOEFS, J. **Stable isotope geochemistry**. 6 ed. Springer. p.281, 2009.

HOSONO, T.; NAKANO, T.; IGETA, A.; TAYASU, I.; TANAKA, T.; YACHI, S. Impacto of fertilizer on a small watershed of Lake Biwa: Use of sulfur and strontium isotopes in environmental diagnosis. **Science of the Total Environment** (384) 342-354, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE (Rio de Janeiro, RJ) **Folha SH.22 Porto Alegre: Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra**. Rio de Janeiro: Projeto RADAMBRASIL, 796p, 1986. (Levantamento de recursos naturais, V. 33).

JACKS, G.; ÅBERG, G.; HAMILTON, P.J. Calcium budgets for catchments as interpreted by strontium isotopes. **Nord Hydrol**, 20:85-96, 1989.

JETTEN, M.S.M.; LOGEMANN, S.M.; MUYZER, G.; DE VRIES, S.; VAN LOOSDRECHT, M.C. M.; ROBERTSON, L. A.; KUENEN, J.G. Novel principles in microbial conversion of nitrogen compounds. **Anthonie van Leenwenhoek**, v. 71, p. 75-93, 1997.

JETTEN, M.S.; WAGNER, M.; FUERST, J.; VAN LOOSDRECHT, M.; KUENEN, G.; STROUS, M. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. **Current Opinion in Biotechnology**. 12(3):283-8, 2001.

KAISER, H.F. The varimax criterion for analytic rotation factor analysis. **Psychometrika** 23:187-200, 1958.

KENDALL, C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: **Isotope Tracers in catchment hydrology**. ed. by C. Kendall, JJ McDonnell, Elsevier, Amsterdam. p. 839, 1998.

KENDALL, C.; ARAVENA, R. Nitrate isotopes in groundwater systems, chapter 9, in: P. Cook and Herczeg, A. L. (Eds), **Environmental tracers in subsurface hydrology**, Kluwer Academic Publishers, p. 261-269, 2000.

KENDALL, C & DOCTOR, D.H. Stable isotope applications in hydrologic studies. In: Denver, J. I. (ed.) **Surface and Groundwater, weathering and soils**. Holland, H.D. & Turekian, K. K. (org.) Treatise on Geochemistry, volume 5, p. 319 – 364, 2003.

KENDALL, C., ELLIOTT, E.M., AND WANKEL, S.D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, Chapter 12, In: Michener, R.H. and Lajtha, K. (Eds.) **Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science**, 2nd edition, Blackwell Publishing, 2007. 566p, 2007.

KIRSHENBAUM I, SMITH JS, CROWELL T, GRAFF J, MCKEE. R. Separation of the nitrogen isotopes by the exchange reaction between ammonia and solutions of ammonium nitrate. **J Chem Phys** 15: 440–446, 1947.

KRAEMER, T.F. & GENERAUX, D.P. Applications of Uranium and Thorium Series radionuclides in catchment hydrology studies. In: **Isotope Tracers in catchment hydrology**. ed. by C. Kendall, JJ McDonnell, Elsevier, Amsterdam. p. 839, 1998.

LARSON, R.; FABER, F. **Estatística aplicada**. Tradução Luciane Ferreira Pauleti Vianna. 4ª Ed. São Paulo: Person Prentice Hall. Título original: Elementary Statistics. 640p, 2010.

LEINZ, V. Contribuição à geologia dos derrames basálticos no sul do Brasil. **Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP**, São Paulo, 103 (5): 1 – 63, 1949.

LISBOA, N.A. **Fácies e estratificações hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos em unidades hidrogeológicas do sistema Aquífero Serra Geral, Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul**. 1996. Tese de doutorado, Instituto de Geociências UFRGS. 132p., 1996.

LOCZY, L. de & LADEIRA, E.A. **Geologia estrutural e introdução à geotectônica**. São Paulo, Edgard Blucher. 527p, 1976.

MARIOTTI, A.; GERMON, J.C.; HUBERT, P.; KAISER, P.; LETOLLE, R.; TARDIEUX, P.; Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles, illustration for the denitrification and nitrification processes. **Plant Soil** 62: 413–430, 1981.

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

MCILVIN, M. R.; ALTABET, M. A. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater. **Analytical Chemistry** 77: 5589-5595, 2005.

MINET, E.; COXON, C.E.; GOODHUE, R.; RICHARDS, K.G.; KALIN, R.M.; MEIER-AUGENSTEIN, W. Evaluating the utility of ¹⁵N and ¹⁸O isotope abundance analyses to identify nitrate source: A soil zone study. **Water Research** (46) 3723-3736, 2012.

METCALF & EDDY Inc. **Wastewater Engineering. Treatment, Disposal and Reuse**, Mc Graw Hill Company, 3rd ed., 1991.

MOTZER, W.E. Nitrate Forensics. **HydroVisions Newsletter** (expanded article). v. 15, n. 1; pp.1-6. Spring 2006.

NARDY, A.J.R.; MACHADO, F.B.; OLIVEIRA, M.A.F.; As rochas vulcânicas mesozoicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. **Revista Brasileira de Geociências**. 38(1): 178-195, março de 2008.

NITZSCHE HM, STIEHL G. Untersuchungen zur Isotopenfraktionierung des Stickstoffs in den Systemen Ammonium/Ammoniak und Nitrid/Stickstoff. **ZFI Mitt** 84: 283–291, 1984.

NORTHFLEET, A. A. et alii. Reavaliação dos dados geológicos da bacia do Paraná. **Boletim Técnico da Petrobrás**, Rio de Janeiro, 12 (3): 221 – 46, jul/set, 1969.

OWENS, N.J.P.; Natural variations in ^{15}N in the marine environment. **AdvMar Biol** 24: 390–451, 1987, 1987.

PEATE, D.W.; HAWKESWORTH, C.; MANTOVANI, M.M.S. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (S. America): classification of magma types and their special distribution. **Bull. Volc.**, 55:119-139, 1992.

PEATE, D.W. 1997. The Paraná-Etendeka Province. In: Mahoney J.J. & Coffin M.F. (eds.) Large igneous provinces: continental, oceanic and planetary flood volcanism. **Geophys. Monogr.**, 100, AGU, p.217-245.

PERNAMBUCO. **Plano Estadual de Recursos Hídricos- PERH/PE**. 1998. Disponível em http://www.ana.gov.br/AcoesAdministrativas/CDOC/docs/planos_diretores/Pernambuco_Estado/pdfs/Volume_3.pdf . Acesso em 14 de janeiro de 2009.

PETERSON, B.J.; FRY, B. Stable isotopes in ecosystem studies. **Ann Rev Ecol Syst** 18: 293–320, 1987.

PICADA, R.S. 1972. Ensaio sobre a tectônica do escudo sul – rio – grandense; caracterização dos sistemas de falha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25. São Paulo, 1972. **Anais**. São Paulo. P. 167 – 91.

PIERSON-WICKMANN, A.-C., AQUILINA, L, WEYER, C., MOLÉNAT, J., LISCHIED, G. Acidification processes and soil leaching influenced by agricultural practices revealed by strontium isotopic ratios. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 73: 4688-4704, 2009.

PELCZAR, M.; REID, R.; CHAN, E.C.S. **Microbiologia**. São Paulo, Mc Graw Hill, 2v., 1980.

RABINOWITZ, M.B. & WETHERILL, G.W. Identifying sources of lead contamination by stable isotope technique. **Environmental Science Technology**, 6:705-709, 1972.

RADAMBRASIL. (1986). **Folha SH.22 Porto Alegre e parte das Folhas SH.21 Uruguiana e SI.22 Lagoa Mirim: Geologia, Geomorfologia, Pedologia, Vegetação, Uso Potencial da Terra**. 1986. Rio de Janeiro: IBGE ‘796p. (Levantamento de Recursos Naturais, V. 33).

RAMGRAB, G. E., et. al. (2004). Folha SH.22 - Porto Alegre. In: SCHOBENHAUS, C., GONÇALVES, J.H., SANTOS, J.O.S., ABRAM, M.B., LEÃO NETO, R., MATOS, G.M.M., VIDOTTI, R.M, RAMOS, M.A.B., JESUS, J.D.A. de. (eds.). **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo - Folha Porto Alegre SH.22 na escala 1:1.000.000**. Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília. CD-ROM.

REBOUÇAS, A. da C. **Groundwater in Brazil**. Episodes, v.11, nº 3, p.209-214, september de 1988.

RENNE, P. R., ERNESTO, M., PACCA, I. G., COE, R. S., GLEN, J. M., PRÉVOT, M. & PERRIN, M. Age of Paraná Flood Volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. **Science**, 258 (5084), p. 975-979, 1992.

ROISENBERG, A. & CHIES, J. O., 1987. **Vulcanismo basalto-riolítico da Formação Serra Geral e mineralizações associadas**. In: I Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto Alegre. Roteiro das Excursões, p. 38-55.

ROISENBERG, A., **Petrologia e Geoquímica do Vulcanismo Ácido Mesozóico da Província Meridional da bacia do Paraná**. 1990. Porto Alegre. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (Inédito), 1990.

ROISENBERG, A., VIERO, A. P.O. **Vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul**. In: Holz, M., De Ros, F. Geologia do Rio Grande do Sul. Ed – Porto Alegre: CIGO/UFRGS Porto Alegre. 444p (355-374). il. CDU 55 (816.5), 2000.

SCHMIDT, E.L. Nitrification in soil. In: STEVENSON, F.J. Nitrogen in agricultural soils. Madison, **American Society of Agronomy**, p. 253-288, 1982.

SOUTO, L. R.; **Evolução geoquímica das águas subterrâneas da região metropolitana de Porto Alegre, RS**. 2007. Exame de qualificação para Doutorado em Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

SPERLING, M. V. von. Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Em: **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**, 2a edição, 1995.

SPOELSTRA, J., B.J. KRALT, R.J. ELGOOD. A chemical method for the conversion of nitrate to nitrous oxide for isotopic analysis. National Water Research Institute, Report Number 14-088. **Environment Canada**. 14 p, 2014.

STEVENSON, F. J.; (editor) **Nitrogen in agricultural soils**. Serie agronomy, n 22. Madison, Wisconsin (USA), 940p, 1982.

SUGUIO, K.; **Água**. Ribeirão Preto, Ed. Holos. 242p, 2006.

SUHOGUSOFF, A.V.; **Minimização de impactos nos recursos hídricos causados por sistemas de saneamento in situ: estudo piloto em Parelheiros – São Paulo (SP)**. 2010. Tese de doutoramento. Programa de pós-graduação em recursos minerais e hidrogeologia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo – USP, 2010.

TEIXEIRA, R. M.; **Remoção de nitrogênio de efluentes da indústria frigorífica através da aplicação dos processos de nitrificação e desnitrificação em biorreatores utilizados em um sistema de lagoas de tratamento**. 2006. Tese de doutorado. Centro tecnológico departamento de engenharia química e engenharia de alimentos programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2006.

THEURING, P., RODE, M., BEHRENS, S., KIRCHNER, G., JHA, A. Identification of fluvial sediment sources in the Kharaa River catchment, Northern Mongolia. **Hydrological Processes**, 27: 845-856, 2013.

TORRES, A.M.; BASTOS, M.L.L.; BOAVENTURA, G.R.; LICHT, O.A.B.; KERN, D.C.; JUNIOR, G.M.; FRAZÃO, F.J.L.; COSTA, M.L.; BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R. A geoquímica dos sedimentos e solos. Em: SOUZA, C.R.G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A.M.S.; OLIVEIRA, P.E.; **Quaternário do Brasil**. Ribeirão Preto. Ed.Holos. 382p, 2005.

TRAZIA, M., DE VIVO, B., SOMMA, R., AYUSO, R.A., MCGILL, R. A.R., PARRISH, R.R. Anthropogenic vs. natural pollution: an environmental study of an industrial site under remediation (Naples, Italy). **Geochemistry: Exploraton, Environmental Analysis**, 2: 45-56, 2002.

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: Ciência e aplicação**. Porto Alegre, Editora da UFRGS/ABRH, 943p, 2004.

UNESCO/IPH – Programa Hidrológico Internacional, 2003. A inércia política agravada a crise da água: primeira avaliação sistêmica das Nações Unidas sobre os recursos hídricos mundiais, Com. De imprensa N° 2003-16, 8p, Kioto, Japão.

VITORIA, L.; OTERO, N.; SOLER, A., CANALS, A. Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). **Environ. Sci. & Technol**, 38, 3254-326, 2004.

WHITE, W. M. **Geochemistry**. Chaper 9: Stable isotope geochemistry. Cornell University. p. 358-414, 2005. <http://www.imwa.info/white-geochemistry.html>

5. MANUSCRITOS SUBMETIDOS

ARTIGO I

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR EM SEDIMENTOS NOS ARROIOS DAS BACIAS DE CAPTAÇÃO FAXINAL E MAESTRA, CAXIAS DO SUL-RS

Submetido a **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**



Tiago De Vargas <vargas.geo@gmail.com>

ENC: Confirmação da Submissão do artigo "CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR EM SEDIMENTOS NOS ARROIOS DAS BACIAS DE CAPTAÇÃO FAXINAL E MAESTRA, CAXIAS DO SUL-RS"

Tiago de Vargas <tvargas@samaecaxias.com.br>
Para: "vargas.geo@gmail.com" <vargas.geo@gmail.com>

23 de fevereiro de 2016 17:24

Geól. Tiago De Vargas, MSc.
CREA RS152871 – Matrícula: 29510
Chefe Seção de Gestão do Solo em Bacias – DRH
Rua Nestor Mareira, nº 719, bairro Lourdes.
Caxias do Sul, RS. CEP: 95052-500.
Fone: (54) 3220-8600, R: 256

—Mensagem original—

De: em.rbrh.0.46c770.daf7fda4@editorialmanager.com [mailto:em.rbrh.0.46c770.daf7fda4@editorialmanager.com] Em nome de Revista Brasileira de Recursos Hídricos

Enviada em: terça-feira, 27 de outubro de 2015 17:06

Para: Tiago de Vargas <tvargas@samaecaxias.com.br>

Assunto: Confirmação da Submissão do artigo "CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR EM SEDIMENTOS NOS ARROIOS DAS BACIAS DE CAPTAÇÃO FAXINAL E MAESTRA, CAXIAS DO SUL-RS"

CC: ari.roisenberg@ufrgs.br, pulgati@ufrgs.br

Prezada(o) Mr DE VARGAS,

Seu artigo "CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR EM SEDIMENTOS NOS ARROIOS DAS BACIAS DE CAPTAÇÃO FAXINAL E MAESTRA, CAXIAS DO SUL-RS" foi recebido pela Revista Brasileira de Recursos Hídricos

O seu artigo receberá um número de referência assim que um Editor for designado.

Este artigo será enviado a dois revisores para avaliação. Assim que recebermos as análises comunicaremos o resultado a Vossa Senhoria.

Você será capaz de checar o progresso do seu artigo fazendo login no Editorial Manager como autor. O link é <http://rbrh.edmgr.com/>.

Informamos, outrossim, que de acordo com as normas adotadas pela Associação, os artigos não devem exceder a 12 (doze) páginas. Para cada página excedente será cobrada a taxa de R\$ 50,00 (cinquenta reais).

Agradecemos o envio do trabalho e estamos a disposição para qualquer esclarecimento necessário.

Atenciosamente,
Conselho Editorial
Revista Brasileira de Recursos Hídricos

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR EM SEDIMENTOS NOS ARROIOS DAS BACIAS DE CAPTAÇÃO FAXINAL E MAESTRA, CAXIAS DO SUL-RS

RESUMO

O presente estudo caracterizou a geoquímica dos sedimentos finos de fundo de arroios monitorados nas bacias de captação Faxinal e Maestra, Município de Caxias do Sul, RS, tendo como objetivo correlacionar os resultados de geoquímica multi-elementar com a rocha-fonte presente na área e a composição dos principais fertilizantes utilizados nas áreas agrícolas. Coletou-se amostras de sedimentos e de fertilizantes, que foram analisados por diferentes técnicas (granulometria, difração de Raios-X e ICP-MS). Os resultados obtidos foram interpretados com suporte de estatística descritiva e multivariada (Análise de Componentes Principais e Análise Fatorial), relacionando com o fator de enriquecimento. A granulometria indicou que os arroios possuem um sistema fluvial dinâmico com eventos de alta energia. A difração de Raios-X identificou a caulinita como argilomineral predominante. O fator de enriquecimento e os dados estatísticos sinalizaram discrepâncias geoquímicas para o Pb, Sn, Cr, Ni, Cu e Na. Os Elementos Terras Raras identificados nos sedimentos apresentaram razão média de $(La/Lu)_N = 5,39$ e intervalo de variação IQR $(La/Lu)_N$ de 2,46 à 8,41. Os sedimentos de corrente dos córregos da bacia de captação Faxinal expõem contaminação e efeito acumulativo por metais pesados provenientes da aplicação de fertilizantes e fungicidas, enquanto que o excesso de sódio nos sedimentos da bacia de captação Maestra são resultantes da descarga direta de esgoto doméstico no recurso hídrico.

Palavras-chave: geoquímica ambiental, contaminação, chumbo, sedimentos, bacia hidrográfica

GEOCHEMISTRY MULTIELEMENT CHARACTERIZATION IN SEDIMENTS OF TRIBUTARIES IN THE FAXINAL AND MAESTRA WATERSHEDS, CAXIAS DO SUL-RS

ABSTRACT

This study characterized the geochemistry of fine sediments of fund of streams monitored in the catchment Faxinal and Maestra, the city of Caxias do Sul, RS, aiming to correlate the results of multi-element geochemistry with the source rock present in the area and the composition of the main fertilizers used in farming areas. Sediment and fertilizers samples were collected, and were analyzed by different techniques (particle size, X-ray diffraction and ICP-MS). The results were interpreted with descriptive and multivariate statistical support (Principal Component Analysis and Factor Analysis), and related to the enrichment factor. The particle size indicated that the streams have a dynamic water system with high energy events. The diffraction of X-rays identified the clay mineral kaolinite as predominant. The enrichment factor and the statistical data signaled geochemical outliers for the Pb, Sn, Cr, Ni, Cu and Na. The Rare Earth Elements identified in sediments showed an average ratio $(La/Lu)_N = 5.39$ and IQR range $(La/Lu)_N$ 2.46 to 8.41. The sediments of fund of streams of Faxinal catchment show contamination and cumulative effect of heavy metals from the application of fertilizers and fungicides, while the excess sodium in the sediments of Maestra catchment area are the result of direct discharge of domestic sewage in the streams.

Keywords: environment geochemistry, contamination, lead, sediments, hydrographic basin

INTRODUÇÃO

O incremento do consumo da água e a contaminação por efluentes domésticos, industriais e insumos agrícolas estão diretamente relacionados ao crescimento da população. A expansão agrícola provoca o acréscimo de insumos químicos em áreas cada vez mais extensas, ocasionando preocupação ao equilíbrio químico dos solos e águas. A elevação da concentração de metais pesados nos sedimentos de fundo dos rios está relacionada à ausência de manejo apropriado dos solos agrícolas e à carência de tratamento adequado de efluentes, tanto em áreas rurais quanto urbanas. Conforme Torres *et. al.* (2005), a pesquisa geoquímica em sedimentos é justificada pelo uso indiscriminado de agrotóxicos, fertilizantes e defensivos químicos na atividade agrícola. O Município de Caxias do Sul possui uma população de 435.482 habitantes, sendo 419.321 urbana e 16.161 rural. O posicionamento geográfico está entre as coordenadas 51°18'00"W-50°42'00"W e 29°20'00"S-28°48'00"S. A bacia de captação do arroio Faxinal abastece 63% da

população urbana do município, representando o principal manancial superficial. Possui área de captação hidrográfica de 6.679 ha, cujo uso é predominantemente rural. A bacia de captação do Arroio Maestra abastece cerca de 20% da população urbana e possui uma área de contribuição de 1.527 ha, sendo parte urbana e parte rural (Figura 1). O presente estudo tem como objetivo correlacionar a geoquímica dos sedimentos finos de fundo dos arroios monitorados com a rocha-fonte e a composição dos principais fertilizantes utilizados nas áreas agrícolas. Esta associação será demonstrada através de tratamento estatístico descritivo e análise multivariada, verificando se há contribuição antrópica na composição química dos sedimentos transportados aos reservatórios de abastecimento público.

GEOLOGIA E ASPECTOS FÍSICOS DA ÁREA EM ESTUDO

83 A área de estudo está inserida na bacia intracratônica da 145
84 Província Paraná que detém o Grupo São Bento, estada 146
85 composto pelas unidades sedimentares das Formações 147
86 Guará e Botucatu e pelo pacote vulcânico da Formação 148
87 Serra Geral, relacionado com a abertura do Atlântico Sul 149
88 As litologias que constituem o pacote vulcânico são 150
89 representadas por derrames de basaltos toleíticos a andesit 151
90 basaltos, na base da seqüência, e riolitos, riolitos d 152
91 dacitos, predominantemente na porção superior. Nestes 153
92 últimos, são reconhecidos dois tipos, denominados com 154
93 Palmas - afríco e Chapecó – porfirítico (Bellieni *et al.* 155
94 1984; IBGE, 1986; Bellieni *et al.*, 1986; Roisenberg, 1990 156
95 Roisenberg & Viero, 2000). A fração ácida do vulcanism 157
96 da Formação Serra Geral ocorre predominantemente com 158
97 unidades vulcanoclásticas relacionadas com modelos 159
98 ignimbríticos (Roisenberg, 1990; Roisenberg & Viero 160
99 2000), havendo registros locais de domos cuja distribuiçã 161
100 areal é bastante restrita (Lima *et al.* 2012). 162
101 Na região metropolitana de Caxias do Sul predomina em 163
102 superfície as unidades ácidas ignimbríticas do tipo Palmas 164
103 fácies Caxias (Peate, 1997; Nardy, 2008). No conjunto 165
104 alcançam espessuras da ordem de 300 metros, registrando 166
105 se intercalações de derrames de basaltos nas porções da 167
106 base da seqüência. A resistência ao intemperismo das 168
107 vulcânicas ácidas gera solos rasos, que podem localmente 169
108 apresentar espessuras maiores nas zonas afetadas por 170
109 tectonismo e sujeitas à percolação de água. 171
110 A análise de imagens de satélites em várias bandas permite 172
111 demonstrar que a tectônica rígida da região é intensa, com 173
112 lineamentos cuja direção predominante é NE-SW, sendo 174
113 os lineamentos de NW-SE e E-W menos expressivos 175
114 (Betiollo, 2006). Todos os lineamentos tectônicos 176
115 verificados na área metropolitana de Caxias do Sul 177
116 relacionam-se a eventos de natureza distensional (Brosatto 178
117 2011) e são ressaltados na disposição das redes de 179
118 drenagem que ocorrem neles encaixadas e exibem queda 180
119 bruscas de curso. Estruturas representadas por lineamentos 181
120 com orientação N40E estão relacionadas geneticamente 182
121 com os padrões estruturais do Cinturão Móvel Dom 183
122 Feliciano e com o sistema de falhas NE - SW (Frasca & 184
123 Lisboa, 1993). A Falha Caxias transpassa os limites da 185
124 cidade, possuindo direção NNE /SSW e extensão 186
125 aproximada de 70 km. Os lineamentos mapeados são, em 187
126 geral, de pequeno porte, sendo observada uma estrutura de 188
127 grande porte (Falha Caxias), que transpassa o reservatóri 189
128 da represa Maestra. 190
129 Nas bacias de captação das represas Faxinal e Maestra 191
130 ocorrem unidades ácidas do tipo Palmas, representando 192
131 parte central e a zona bandada da camada, constituídas por 193
132 rochas com afíricas com raros microfenocristais de 194
133 plagioclásio e clinopiroxênio imersos numa matriz 195
134 microcristalina a subvítrea, com abundantes 196
135 intercrescimentos quartzo-feldspáticos e micrólitos de 197
136 plagioclásio, piroxênio, anfibólio e magnetita. 198
137 Os solos da região de Caxias do Sul compreendem 199
138 Neossolos, Cambissolos, Argissolos, Latossolos, 200
139 Nitossolos e Chernossolos háplicos órticos (Streck *et al.*, 2008). Na área específica de estudo foram identificados 201
140 Neossolos Regolíticos apresentando horizonte A assentado 202
141 sobre a rocha totalmente alterada e contato lítico em 203
142 profundidade maior do que 50 cm. Observa-se associações 204
143 entre os solos tipo Neossolo, Cambissolo e Argissolo. Esta 205
144

relação está vinculada ao processo de maturidade do solo. Em alguns perfis foram identificados depósitos de talus e colúvios.

O Município de Caxias do Sul está inserido na Região Hidrográfica do Guaíba, Bacias Hidrográficas Taquari-Antas (G040) e Caí (G030). Estas bacias abrangem parte das unidades geomorfológicas Planalto dos Campos Gerais e Serra Geral. As bacias de captação Faxinal e Maestra estão inseridas na Bacia Hidrográfica Taquari-Antas, sendo tipificadas como contribuintes do Rio das Antas. A Bacia Taquari-Antas pode ser caracterizada por regimes torrenciais, de escoamentos superficiais rápidos e bruscas variações de descargas, por apresentar declividade média elevada, rede de drenagem densa, pouca cobertura vegetal, pouca profundidade e baixa permeabilidade dos solos. O clima na região é classificado como temperado quente e apresenta precipitação pluvial média acumulada de 1.915 mm.

MATERIAIS E MÉTODOS

O uso do solo foi caracterizado através de sistema de informação geográfica (SIG) analisando imagens de satélite coletadas pelo Geo Eye, diferenciando áreas urbanas e rurais. Foram realizadas visitas aos agricultores executando cadastro, amostragem de fertilizantes, identificação dos agrotóxicos mais utilizados, tipos de culturas agrícolas e aquisição de pontos georeferenciados nas propriedades.

A bacia de captação Faxinal foi seccionada em sete sub-bacias, cada uma correspondendo a um ponto de monitoramento (Fx-01, Fx-02, Fx-03, Fx-04, Fx-05, Fx-06 e Fx-07), enquanto a bacia de captação Maestra foi dividida em duas sub-bacias (Ma-01 e Ma-02). Os pontos de background correspondem a Fx-BR e Ma-BR. A quantificação do pico de vazão extrema foi registrada por linígrafo de pressão com cabo sensor Wika, software Log Chart II e datalogger Novus com capacidade de 32.000 registros.

Os locais de amostragem foram determinados em posições estratégicas nos tributários que fornecem aporte hídrico aos reservatórios e em dois sítios sem influência antrópica para estabelecimento do branco geoquímico/*background* (Tabela 1). Amostragem ocorreu em período após a fertilização do solo, correspondente ao mês de junho de 2012. A coleta de material foi realizada de modo a extrair várias amostras de material do leito do curso d'água, cujo número e disposição é decorrente da dimensão da secção transversal. Com isto, foi obtida uma amostragem composta para cada ponto que era posteriormente quarteada em laboratório.

Tabela 1. Localização (UTM, SIRGAS 2000) dos pontos de amostragem dos sedimentos.

Ponto	Fx-01	Fx-02	Fx-02a	Fx-03	Fx-04
mE	497820	497085	499185	496150	494433
mN	6782112	6781593	6780278	6781438	6780618
Ponto	Fx-04a	Fx-04b	Fx-05	Fx-06	Fx-07
mE	495412	496047	493857	493585	493176
mN	6779289	6779462	6780301	6780467	6781099

Ponto	Fx-BR	Ma-01	Ma-02	Ma-BR	
mE	503160	485334	485844	486133	257
mN	6783379	6780681	6778626	6781479	258

199
200 As alíquotas foram secas à temperatura de 60°C, sendo
201 pulverizadas em gral de porcelana e separadas em peneira
202 de malha de nylon de 0,062 mm a úmido. A fração mais
203 fina foi colocada em recipiente contendo 1 L de água
204 destilada, adicionando-se pirofosfato de sódio como
205 antidispersante, enquanto a mais grossa foi separada em
206 várias granulometrias. A fração argila foi analisada com uso
207 de Difratômetro de Raios-X Siemens Bruker AXS do
208 Instituto de Geociências da UFRGS.
209 Os sedimentos foram acondicionados em sacos plásticos
210 congelados e enviados ao laboratório de caracterização de
211 águas da Pontifícia Universidade Católica do Rio de
212 Janeiro para análise de elementos maiores (Na, K, Ca, Mg,
213 Al e Fe) por ICP-OES e os elementos-traço por ICP-MS.
214 O cálculo do fator de enriquecimento (FE) dos
215 contaminantes foi normalizado pelo Al medido, que
216 apresenta relativa imobilidade em processos supergênicos,
217 de acordo com a equação:
218

$$FE = \frac{[C_n(\text{amostra})/C_{Al}(\text{amostra})]}{[C_n(\text{Background})/C_{Al}(\text{Background})]}$$

219
220
221 Conforme classificação de Sutherland (2.000), FE < 2
222 representa depleção a mínimo de sinal antropogênico, 2 a 5
223 sinal antropogênico moderado, de 5 a 20 sinal
224 antropogênico significativo, 20 – 40 sinal antropogênico
225 muito forte e > 40 sinal antropogênico extremo. Os
226 elementos utilizados no fator de enriquecimento foram: B,
227 Na, Mg, Al, K, As, Ba, Ca, Cd, Fe, Mn, Sr, Ti, V, Cr, Sc,
228 Se, Mo, Sn, Cu, Ni, Co, Zn, Pb e os Elementos das Terras
229 Raras La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.
230

231 Análise estatística

232
233 A compreensão da distribuição dos elementos químicos na
234 bacia foi embasado através de estudos de análise estatística
235 descritiva e de análise multivariada dos dados. Na análise
236 descritiva foram determinados os valores de entrada
237 mínima, entrada máxima, primeiro quartil (Q₁), terceiro
238 quartil (Q₃) e mediana. Para obter a medida de variação
239 amostral foi determinada a amplitude interquartil (IQR =
240 Q₃ - Q₁) que relaciona à diferença entre o terceiro
241 primeiro quartil. O IQR pode ser utilizado para identificar
242 valores discrepantes. Aplicando a equação Q₃ + 1,5*IQR
243 Q₁ - 1,5*IQR é possível identificar o intervalo de valores
244 concordantes, já quantias externas são consideradas
245 discrepâncias (Larson, 2010).
246 Análise estatística multivariada foi realizada através do
247 software SPSS versão 18. A aplicação do método Análise
248 Componentes Principais (ACP) adotou dados com
249 autovalores acima de 1 e variância acumulada em torno de
250 70%, conforme Kaiser (1958). Para facilitar a interpretação
251 dos resultados foi utilizado o método de rotação ortogonal
252 Varimax com normalização de Kaiser. Criou-se os gráficos
253 2d relacionando os autovetores através da Análise Fatorial
254 (AF). Por fim, a análise de agrupamento foi realizada pelo
255 método hierárquico de variância mínima (Ward) e
256 demonstrada graficamente por dendrograma horizontal.

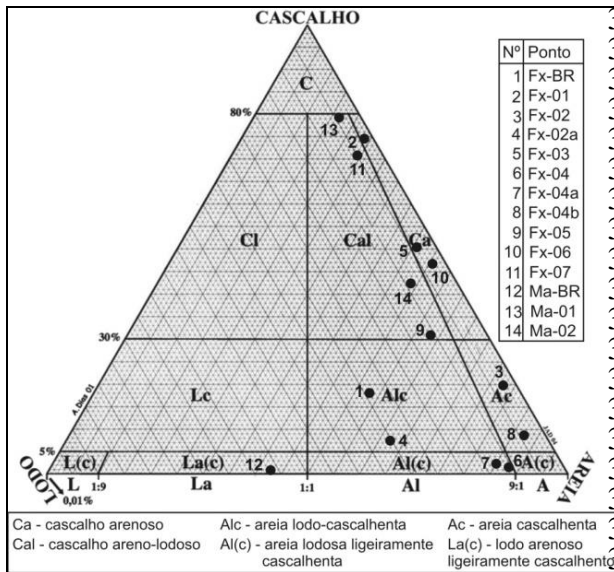
RESULTADOS

A bacia de captação Faxinal apresenta 14,85% da área total em uso agrícola. As principais culturas agrícolas identificadas são alho, ameixa, beterraba, brócolis, caqui, cenoura, maçã, milho, pera, rabanete, repolho, tomate e videira. As maiores áreas em valor absoluto observadas com cultivo ocorrem nas sub-bacias Fx-01 e Fx-02 (Tabela 2). A sub-bacia Fx-07 representa a maior porcentagem de área edificada (2,25%) e possui estação de tratamento de esgoto localizada próxima à área urbanizada. Na bacia de captação Maestra a sub-bacia representada pelo ponto Ma-02 demonstra uso do solo com elevada porcentagem de edificações, enquanto no ponto Ma-01 a proporção para uso agrícola é maior que a edificada (Tabela 2).

Tabela 2. Quantificação das áreas de uso agrícola, edificações, mata e campos em cada sub-bacia das bacias de captação Faxinal (Fx) e Maestra (Ma).

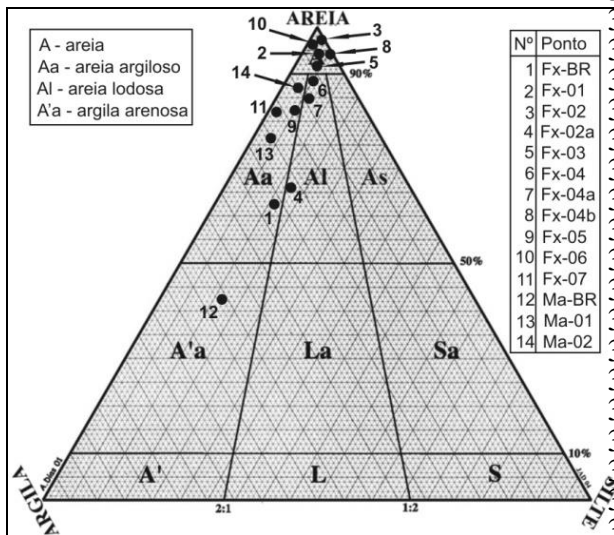
Pontos sub-bacias	Área sub-bacias (ha)	Uso agrícola (ha)	Uso agrícola (%)	Área edificada (%)	Área mata e campo (ha)
Fx-01	2.910,71	332,22	11,41	0,27	2.567
Fx-02	1.206,90	334,26	27,70	0,36	867,6
Fx-03	195,65	42,13	21,53	0,37	152,8
Fx-04	684,09	156,13	22,8	1,28	517,1
Fx-05	282,87	28,22	9,98	0,63	252,8
Fx-06	1.239,33	80,34	6,48	0,83	1.148
Fx-07	159,74	18,43	11,54	2,25	137,7
Total	6.679,29	991,72	14,85	0,56	5.644
Ma-01	403,34	44,72	11,08	1,32	353,2
Ma-02	358,75	20,36	5,67	32,44	221,9
Total	762,09	65,08	8,53	15,97	575,1

Os resultados granulométricos estabelecem predominância do tamanho areia e cascalho, indicando de forma subordinada a fração lodosa. Conforme os diagramas ternários de Folk as amostras foram classificadas para texturas de sedimentos grosseiros e finos. No diagrama principal 50% das amostras são classificadas na fração cascalho (Ca, Cal) sugerindo sistema com alta taxa de energia para transporte (Figura 2). O diagrama complementar para sedimentos finos descreve predominância das texturas areia argilosa e lodosa indicando coesão entre os grãos e possível existência de fenômenos de adsorção e absorção na carga sedimentar (Figura 3).



293
294
295
296

Figura 2. Classificação da textura grosseira, conforme diagrama de Folk.



297
298
299
300

Figura 3. Classificação da textura para finos, conforme diagrama de Folk.

301 A configuração granulométrica analisada decorre de fatores físicos locais como geologia, fontes de sedimentos proximais e ambientes fluviais lóticos com períodos de eventos extremos envolvendo alta energia hídrica. A distribuição granulométrica heterogênea observada retrata tributários com leitos dinâmicos e pouco tempo de permanência da carga sedimentar de fundo. Os valores observados no linígrafo instalado no arroio Faxinal demonstraram a maior vazão de cheia registrada de 122.282,00 l.s⁻¹, atingindo a cota de 2,27 m.

311 As alíquotas coletadas para background (Fx-BR e Ma-BR) expuseram maior porcentagem de lama, condizente com trechos proximais às nascentes, baixa declividade do leito e velocidade lenta e uniforme do fluxo das águas. Segundo Cunha (2007), estas características constituem fluxo laminar com baixo processo erosivo e capacidade erosiva, refletindo no deslocamento de partículas muito finas.

318 A análise da fação de argilominerais por difratometria de Raios-X registrou em todas as amostras analisadas o amplo predomínio de caulinita (Figura 4). Este argilomineral tem

321 origem na alteração dos silicatos das rochas vulcânicas em
322 condições ácidas. A caulinita possui baixa capacidade de
323 troca de íons (3-15 meq/100g), no entanto, a capacidade
324 de sorção está vinculada à sua superfície de carga, que é
325 fortemente dependente do pH e das reações de interação
326 sorvente-solução. No caso do chumbo, p.ex, o aumento do
327 pH pode se refletir em maior sorção do complexo PbOH⁺
328 do que o íon livre Pb²⁺, devido à maior capacidade de
329 troca de ânions (OH⁻). Os solos naturais encontrados na
330 região de estudo possuem pH entre 5,2-5,6 enquanto solos
331 agrícolas apresentam pH de 5,8 a 5,9, em razão da
332 aplicação de calagem. A cal hidratada pode aumentar a
333 concentração de cargas negativas OH⁻ na caulinita,
334 refletindo na elevação do pH e, conseqüentemente, no
335 crescimento da adsorção (Langmuir, 1997). A substituição
336 de Mg e Fe pelo Al faz parte do processo de troca de
337 cátions na caulinita, assim, facilitando a absorção do Al
338 livre no sistema.

339 O tratamento estatístico utilizando ACP/AF explicou
340 89% do total da variância, gerando quatro componentes
341 (Tabela 3). No processo de análise verifica-se que a
342 componente 1 é a mais importante, pois possui o maior
343 autovalor e variância de 48,3%. Esta componente está
344 representada pelo autovetor Fator 1. A componente 2 é
345 composta pelos metais Cr, Ni, Sn, Pb, Zn e Cu formando
346 o Fator 2. Já as componentes 3 e 4 são representadas pelo
347 Fator 3 e Fator 4, respectivamente. A distribuição da
348 nuvem de variáveis mostrou ótima correlação entre os
349 ETR pesados presentes na componente 1 e boa
350 correlação entre as 4 variáveis da componente 3. Já na
351 componente 2 foram observadas boa correlação entre os
352 elementos Pb-Sn e Ni-Cr. Alguns parâmetros
353 identificados como *outliers* foram removidos da análise,
354 como o molibdênio (Mo) nos pontos amostrais Fx-01 e
355 Fx-02, e o sódio (Na) em Fx-07 e Ma-02, que
356 representaram as maiores discrepâncias.

357 Tabela 3. Análise de componentes principais pelo Método
358 de extração e método de rotação Varimax com
359 normalização de Kaiser.

Parâmetro Químico	Componentes			
	1	2	3	4
Er	,989	-,029	,132	-,044
Dy	,987	,044	,049	-,053
Yb	,986	-,006	,105	-,080
Ho	,979	,044	,129	-,031
Tb	,979	,077	,116	,063
Sm	,976	,062	,076	-,005
Gd	,971	,123	,142	,033
Tm	,958	,016	,191	,040
Eu	,949	,172	-,053	-,006
Pr	,917	,160	,212	,094
Nd	,896	-,203	,137	,015
Lu	,879	-,219	,261	-,266
Se	,729	,447	-,025	,343
As	,721	,472	-,217	-,084
Fe	,713	,385	-,444	-,221
Ce	,700	,158	,272	,252
Cr	-,113	,956	,116	,084
Ni	-,085	,940	,168	,094
Sn	,269	,909	,046	-,117
Pb	,121	,878	-,175	-,038

Zn	,333	,739	,303	-,249	410
Cu	-,051	,703	,083	,023	411
Ca	,046	,038	,953	-,227	412
Mg	,140	,079	,924	,043	413
K	,178	,107	,898	-,111	414
Sr	,386	,173	,848	-,173	415
Al	-,176	,015	-,143	,944	416
Li	,261	-,097	-,219	,871	417

361
362 A relação entre os Fatores permite discriminar 4 grupos
363 originados a partir da similaridade entre os pontos
364 amostrados (Figura 5). O Grupo 1 está representado pelos
365 casos Fx-BR e Fx-04, demonstrando relação positiva com
366 o Fator 4 (Figura 5C, 5E, 5F). Já o Grupo 2 composto
367 pelos casos Fx-01 e Fx-02 apresenta forte
368 representatividade no Fator 2, sendo marcado pelo
369 distanciamento na abcissa, a partir da origem (Figura 5A,
370 5D, 5E). Isso significa que os metais pesados Cr, Ni, Sn,
371 Pb, Zn e Cu possuem maior influência nos pontos
372 amostrais observados no Grupo 2. O Grupo 3 apresenta
373 relação com o Fator 1, enquanto o Grupo 4 está marcado
374 pela correlação positiva no Fator 3 (Figura 5B).
375 A interpretação dos fatores foi corroborada pela análise de
376 agrupamento visualizado no dendrograma horizontal
377 (Figura 6). O corte no coeficiente de similaridade
378 discrimina quatro grupos bem definidos. Estes possuem
379 os mesmos integrantes que os grupos formados na
380 ACP/AF, confirmando a homogeneidade. A maior
381 semelhança dentre os agrupamentos é observada nos casos
382 Fx-02a e Ma-02 pertencentes ao Grupo 3. A menor
383 afinidade demonstrada em relação aos outros foi observada
384 nos pontos Fx-01 e Fx-02, que compõem o Grupo 2,
385 correspondendo à área com maior impacto agrícola.
386
387 **Geoquímica multielementar**
388
389 As rochas vulcânicas ácidas do Tipo Palmas possuem
390 valores médios de Cr e Ni variáveis entre 6-10 ppm e 4-7
391 ppm, respectivamente (Bellieni *et al.* 1986). Estas
392 concentrações estão enquadradas no intervalo IQR
393 observado nos sedimentos das bacias. Os pontos Fx-01
394 Fx-02 apresentam valores externos ao IQR, formando
395 *outliers*, nos quais os metais Cr, Ni, Cu, Sn e Pb se
396 enquadram (Tabela 4). O sódio (Na) apresentou intervalo
397 de IQR entre 28,54 e 77,82, revelando dois pontos
398 discrepantes Fx-07 (141,54) e Ma-02 (86,03).
399
400 Tabela 4. Representação dos valores *outliers* identificados na
401 estatística descritiva.

(mg.kg ⁻¹)	Cr	Ni	Cu	Sn	Pb
Fx-01	18,35	8,92	55,90	3,95	305,87
Fx-02	19,96	8,71	----	5,07	381,10
IQR -	4,38	2,47	28,09	0,40	61,95
IQR +	17,32	8,60	53,03	3,59	301,77

402
403 O Fator de Enriquecimento (FE) considerado foi
404 quantificado de acordo com Sutherland (2.000)
405 representado na Tabela 5. Destacam-se o Na, Sn e Pb por
406 estarem enquadrados na classificação, como sinais
407 antropogênicos significativos. Relacionando os elementos
408 químicos *outliers* observados nos dados estatísticos
409 descritivos e multivariados com os valores de

enriquecimento comprova-se que as maiores discrepâncias
nas sub-bacias Fx-01, Fx-02 ocorrem nos elementos Cr,
Ni, Cu, Sn, Pb, enquanto o Na, nas sub-bacias Fx-07 e Ma-
02. A elevada concentração e aumento em relação ao
background destes elementos pode estar relacionada à
capacidade de adsorção dos sedimentos finos constituídos
por caulinita e óxidos de ferro, embora, no primeiro caso,
o argilomineral tenha menor influência.

A concentração dos elementos-traço nos fertilizantes
utilizados nas culturas agrícolas da região é apresentada na
Tabela 6. Estudos experimentais realizados para
determinação da mobilidade dos metais traços em
sedimentos fluviais, utilizando água do rio como extrator,
apontam a baixa susceptibilidade à desorção de As, Co, Cr,
Ni, Cd e Pb, tendo os dois últimos os menores valores de
mobilidade (Villanueva *et al.*, 2013).

Metais pesados como Pb, Cu, Cr e Ni podem ter a
mobilidade reduzida no solo pela interação com
fertilizantes químicos fosfatados e ureia. Estes resultados
foram confirmados por Liu *et al.* (2007), ao estudar
aplicação de ureia e KH₂PO₄ no solo, reduzindo
drasticamente a mobilidade do Cu, Cr e Ni. Por outro lado,
a mobilidade do Pb em solos pode ser também diminuída
pela aplicação de fosfatos (Ma *et al.*, 1995).

Metais pesados como Cu, Mn, Zn, As e Pb, observados em
sedimentos fluviais, podem ter contribuição a partir da
aplicação de pesticidas, enquanto adubos orgânicos e
fertilizantes contribuem para o aumento de As, Cd, U, P,
V, Cu, Mn e Zn (Souza, 2005). Os agrotóxicos mais
utilizados na agricultura contêm elevadas concentrações de
até 22 elementos químicos, sendo mais abundantes Br, C,
Cl, S, P, H, N, O (Barbosa, 2004). Outros pesticidas
utilizados na agricultura, como os triorganoestanhos,
podem contribuir para o aporte de Sn no sistema.

A calda bordaleza, constituída predominantemente por sulfato
de cobre, utilizada na agricultura como fungicida possui
outros metais na composição, impurezas, como Zn, Pb,
Cr, Cd e Ni (Mirlean *et al.*, 2005). Os mesmos autores
desenvolveram estudo abordando a influência da aplicação de
calda bordaleza nos solos usados para cultivo de videira
(*Vitis* sp.) no Município de Bento Gonçalves. É possível
estabelecer a similaridade entre esta região com a região de
Caxias do Sul, em decorrência das condições geológicas e
climáticas. A pesquisa em pauta relacionou a presença
destes elementos nos horizontes superficiais de solo (0-5
cm). Kuhn (2011) quantificou a presença desses metais no
sulfato de cobre e na cal virgem da calda bordaleza, através
de análises por ICP-MS (Tabela 7).

Tabela 7. Concentração de alguns metais pesados no
sulfato de cobre e cal virgem.

Amostras (mg.kg ⁻¹)	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr
CuSO ₄ *	326.000	1.309	96	1,4	13	20
CuSO ₄ **	>10.000	136,1	25,25	2,89	10,7	3,9
Cal Virgem**	146,93	10,6	1,03	0,02	4,5	7,1

*Fonte: Mirlean *et al.* (2005).

**Fonte: Kuhn (2011).

DISCUSSÃO

466 518
467 Na bacia de captação Faxinal protocolo estabelecido com 519
468 os agricultores identificou dez marcas de fungicidas com 520
469 metais pesados (Dithane, Antracol, Cabrio Top, Manzate, 521
470 Ridomil Gold, Cobre Atar, Cobre Fersol, além do sulfato 522
471 de cobre de marcas Agrimar, Inderco, Microsal). A maio 523
472 aplicação destes agrotóxicos se dá nas sub-bacias Fx-01 524
473 Fx-02 e Fx-04, as duas primeiras representando as áreas 525
474 maiores de cultivo e, consequentemente, com maio 526
475 volume de aplicação (Tabela 2). 527
476 Os elementos químicos que apresentam enriquecimento 528
477 considerável em relação ao background e destacaram-se 529
478 como *outliers* podem ser provenientes de três fonte 530
479 distintas. Nas sub-bacias Fx-01 e Fx-02, o Pb e Sn podem 531
480 ter origem nos pesticidas e fertilizantes, enquanto Cr, Ni 532
481 Cu possuem uma condição provavelmente semelhante. Po 533
482 outro lado, o Pb também pode ser concentrado em razão 534
483 da aplicação do fertilizante fosfatado, que determina um 535
484 imobilidade do metal no solo. As concentrações deste 536
485 metal não podem ser correlacionadas com sua 537
486 transferência a partir da litologia aflorante, pois as 538
487 concentrações no ignimbrito ácido são extremamente 539
488 baixas, atingindo no máximo 5 mg.kg⁻¹. Entre as anomalias 540
489 químicas observadas, o chumbo apresentou concentrações 541
490 superiores aos valores limites determinados pela Resolução 542
491 CONAMA 420/2009 para investigação, situando-se o 543
492 valores entre 215 mg.kg⁻¹ (Fx-02a) e 381 mg.kg⁻¹ (Fx-02) 544
493 posicionando-se a amostra Fx-01 em 306 mg.kg⁻¹. No 545
494 demais pontos, com exceção do Fx-04a, os teores 546
495 oscilaram entre os limites de prevenção (72 mg.kg⁻¹) 547
496 investigação (180 mg.kg⁻¹). 548
497 A discrepância do sódio em Fx-07 e Ma-02 está vinculada 549
498 ao lançamento de águas residuais e esgoto doméstico 550
499 irregular, respectivamente. O Na⁺ trocável disponível em 551
500 elevadas concentrações no recurso hídrico sofre adsorção 552
501 pelo sedimento fino. Análises químicas realizadas nas águas 553
502 superficiais em dois períodos, estiagem e cheias, apontam 554
503 alta concentração de sódio e elevada condutividade elétrica 555
504 (Tabela 8). Medeiros *et al.* (2005), desenvolveram estudo 556
505 comparativo para irrigação de solos, utilizando água 557
506 residuais e o método convencional de manejo. Os autores 558
507 constataram que os efluentes elevam a concentração de 559
508 Na⁺ no solo devido a adsorção. Outros autores confirmam 560
509 o aumento de Na⁺ trocável no solo devido o aporte de 561
510 águas residuais (Cromer *et al.*, 1984; Smith *et al.*, 1996) 562
511 Flakiner & Smith, 1997; Fonseca, 2001 e Garcia, 2003). 563
512 564
513 Tabela 8. Valores de CE e Na⁺ observados nas águas de 565
514 ponto Fx-07. 566

Ponto Fx-07	Condutividade a 25°C (µS/cm)	Na ⁺ (mg.L ⁻¹)
Período estiagem	196	20,5
Background	20,3	1,54
Enriquecimento	9,6	13,2
Período cheia	210	22
Background	19,7	1,5
Enriquecimento	10,6	14,7

515 577
516 O aumento da concentração de alguns metais pesados em 578
517 sedimentos pode ter origem geogênica, sendo oriundo de 579

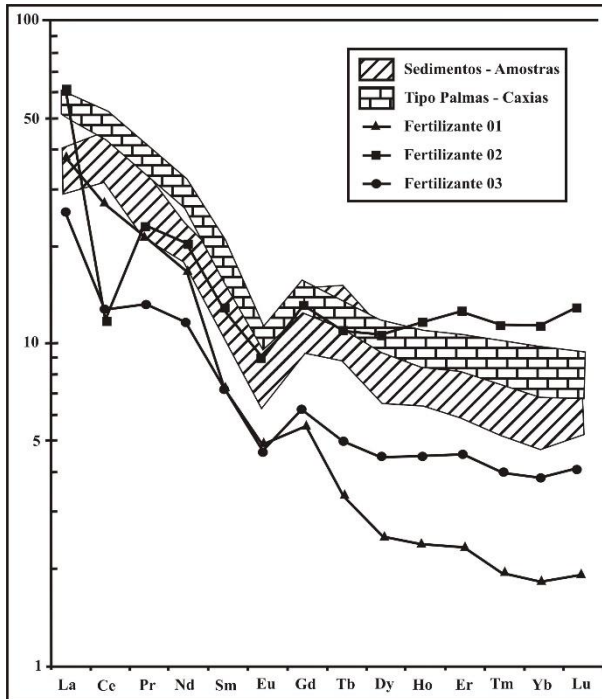
remobilização da deposição de fundo por obras de dragagem e retificação de curso do rio (Souza, 2005). No período de desenvolvimento deste estudo não foram observadas perturbações ao sistema de deposição original dos sedimentos, minimizando a possibilidade de enriquecimento natural por exposição a novas condições de mobilidade, dispersão e precipitação. No entanto, pode haver contribuição de Na, Ca, K, e Ti proveniente da ação intempélica sobre feldspatos e minerais metálicos que compõem a paragênese da rocha vulcânica descrita no local.

A distribuição e comportamento dos ETR nas rochas vulcânicas da região pode ser comparada com áreas similares da Bacia do Paraná, como apresentado por vários autores (Bellieni, 1986; Peate, 1997; Umann, 2001; Nardy, 2008). O comportamento padrão dos ETR nas rochas ácidas do Tipo Palmas apresenta forte enriquecimento em Terras Raras leves (ETRL) e a anomalia negativa de Európio (Eu), é atribuída ao fracionamento de plagioclásio durante a diferenciação (Mantovani *et al.* 1985a; Mantovani *et al.* 1985b).

Os resultados de ETR nas amostras de sedimentos de fundo demonstraram padrão de distribuição similar às rochas Tipo Palmas, com leve depleção, i.e., enriquecimento em ETRL e anomalia negativa de Eu (Figura 7). Esta redução pode estar associada aos processos intempéricos, lixiviamento do solo por *runoff* e a oscilação da capacidade de sorção e desorção. Em experimento laboratorial, Wang *et al.* (2011) observaram a diminuição da concentração de ETR no solo durante evento simulado de *runoff*, isto ocorreu devido à interação água e solo gerando flutuação nos processos de adsorção-desorção. A taxa de adsorção pode ser induzida em solos pelos argilominerais, pH, oxidação-redução potencial, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (Haygarth *et al.*, 1998). A expressão gráfica da distribuição de ETR nos fertilizantes apresenta assimetria em relação aos sedimentos, não sendo possível verificar influência sobre o sistema sedimentar fluvial das bacias de captação Faxinal e Maestra (Figura 7).

O comportamento dos ETR em rochas e sedimentos pode ser avaliado pela inclinação da reta (La/Lu)_N, de tal forma que quanto maior o número, maior o fracionamento das ETRL em relação aos elementos de Terras Raras Pesadas (ETRH). As rochas do Tipo Palmas, fácies Caxias, possuem razão média (La/Lu)_N = 7,04 (Nardy, 2008). Os sedimentos amostrados na área de estudo apresentaram valores de média aritmética de (La/Lu)_N = 5,39, mediana (La/Lu)_N = 5,28, entrada mínima de (La/Lu)_N = 4,04 e entrada máxima (La/Lu)_N = 6,70. Por outro lado, as razões (La/Lu)_N para os fertilizantes variam entre 19,65 (Fertilizante 01), 4,57 (Fertilizante 02), enquanto o Fertilizante 03 é intermediário (6,19). Os dois últimos tipos respondem pelos padrões mais próximos daquele registrado nos sedimentos de fundo. (Tabela 9).

Esta média expõe valores diminuídos em relação ao subtipo Caxias, como já observado no comportamento dos ETR (Figura 7). No entanto, partindo da ótica estatística descritiva as razões (La/Lu)_N analisadas nas amostras não apresentaram discrepância com o intervalo de variação IQR (2,46 - 8,41) inferindo proveniência vinculada às rochas do Tipo Palmas, indicando fonte geogênica.



581
582 Figura 7. Comparativo entre ETR identificados nos
583 sedimentos e fertilizantes amostrados, e ETR reconhecidos
584 na rocha Tipo Palmas – fácies Caxias (Peate, 1997; Nardy,
585 2008). Amostras normalizadas pelos valores do manto
586 primitivo (Sun e McDonough, 1989).

587 588 589 CONCLUSÃO

590
591 Os sedimentos de corrente dos córregos da bacia de
592 captação Faxinal expõem contaminação e efeito
593 acumulativo por metais pesados provenientes da aplicação
594 de fertilizantes e fungicidas. O chumbo apresentou valores
595 elevados na maioria dos pontos monitorados, destacando
596 se os pontos Fx-01, Fx-02 e Fx-02a que ultrapassaram o
597 limite para investigação (Resolução CONAMA n.
598 420/2009). No ponto Fx-02 a concentração do Pb excedeu
599 o dobro do valor referido para investigação, tornando-se
600 crítico ao meio ambiente. A adsorção dos elementos *outliers*
601 provavelmente está vinculada à presença de óxidos de
602 ferro e caulinita nos sedimentos finos, atuando como uma
603 barreira geoquímica à migração dos metais. Este processo
604 particularmente favorecido pela capacidade de sorção em
605 condições de pH neutro à alcalino. A anomalia de sódio
606 nos sedimentos finos, provavelmente relacionada com a
607 descarga direta de esgoto doméstico nos córregos, também
608 está relacionada com os processos de sorção mencionados
609 anteriormente.
610 Os resultados de ETR presentes nos sedimentos de fundo
611 remetem à origem geogênica, não sendo possível rastrear a
612 interferência dos fertilizantes NPK aplicados ao longo das
613 bacias estudadas.

614 615 616 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

617
618 BARBOSA, L.C.A. **Os pesticidas, o homem e o meio**
619 **ambiente**. Viçosa. Ed.UFV, 2004. 215p.

621 BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.;
622 MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; PICCIRILLO, E.M.;
623 NARDY, A.J.R.; ROISENBERG, A. High- and low-Ti
624 flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology
625 and geochemical aspects bearing on their mantle origin. **N.**
626 **Jh. Miner. Ahh.** 150: 273-306, 1984.

627
628 BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.;
629 MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.;
630 PAPTRECHAS, C.; PICCIRILLO, E.M.;
631 ROISENBERG, A.; STOLFA, D. Petrogenetic aspects of
632 acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil):
633 geological, mineralogical and petrochemical relationships.
634 **Journal of Petrology**, Vol. 27, Part 4, pp. 915-944, 1986.

635
636 BETIOLLO, L. M. **Caracterização estrutural,**
637 **hidrogeológica e hidroquímica dos Sistemas**
638 **Aquíferos Guarani e Serra Geral no nordeste do Rio**
639 **Grande do Sul, Brasil**. 2006. Mestrado (Dissertação em
640 Geologia). Instituto de Geociências, Universidade Federal
641 do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

642
643 BROSATTO, S. **Contribuição ao estudo geológico-**
644 **geotécnico da área urbana de Caxias do Sul**. 2011. 96 f.
645 il. Monografia (Trabalho de conclusão em Geologia).
646 Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio
647 Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

648
649 CONAMA. Resolução nº420, de 28 de dezembro de 2009.
650 Publicado **DOU nº249**, de 30/12/2009, págs. 81-84.
651 Disponível em:
652 <[http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?co](http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?co_dlegi=620)
653 [dlegi=620](http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?co_dlegi=620)>. Acesso em: 19 jun. 2015.

654
655 CROMER, R.N.; TOMPKINS, D.; BARR, N.J.;
656 HOPMANS, P. Irrigation of Monterey pine with
657 wastewater: effect on soil chemistry and groundwater
658 composition. **Journal of Environmental Quality**,
659 Madison, v.13, n.4, p.539-542, 1984.

660
661 CUNHA, S.B. Geomorfologia Fluvial. Em: GUERRA, A.
662 J. T.; CUNHA, S.B. **Geomorfologia: uma atualização de**
663 **bases e conceitos/organização**. 7ª Ed. Rio de Janeiro:
664 Bertrand Brasil, 2007. 472p.

665
666 FALKINER, R.A.; SMITH, C.J. Changes in soil chemistry
667 in effluent-irrigated *Pinus radiata* and *Eucalyptus grandis*.
668 **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v.131-147,
669 1997.

670
671 FONSECA, A.F. **Disponibilidade de nitrogênio,**
672 **alterações nas características químicas do solo e do**
673 **milho pela aplicação de efluente de esgoto tratado**.
674 2001. 110p. Mestrado (Dissertação em Agronomia). Escola
675 Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba – SP.

676
677 FRASCA, A.A.S.; LISBOA, N.A. 1993. Contribuição do
678 sensoriamento remoto na compartimentação
679 morfotectônica e morfoestrutural da bacia do Paraná
680 “Grupo São Bento”, RS, e suas relações com as estruturas

681	regionais do embasamento. In: VII Simpósio brasileiro de	743	the origin and evolution of Paraná continental flood
682	sensoriamento remoto. Anais . Curitiba. p.. 211-220.	744	basalts of Santa Catarina state (southern brazil). J. Petrol.
683		745	26 : 187-209.
684	GARCIA, G.O. Alterações químicas, físicas	746	MANTOVANI, M.S.M.; CORDANI, U.G.;
685	mobilidade de íons no solo decorrentes da aplicação	747	ROISENBERG, A. 1985b. Isotope geochemistry of acidic
686	de água residuária da lavagem e despolpa dos frutos	748	volcanics from the Paraná basin and petrogenetic
687	do cafeeiro conilon . 2003. 100p. Mestrado (Dissertação	749	implications (in Portuguese) Rev. University of
688	em Agronomia). Ciências Agrárias, Universidade Federal	750	Tasmania . 198p.
689	de Viçosa, Viçosa – MG.	751	MEDEIROS, S. S.; SOARES, A.A.; FERREIRA, P.A.;
690		752	NEVES, J.C.L.; MATOS, A.T.; SOUZA, J.A. A. Utilização
691	HAYGARTH, P.M.; HEPWRTH, L.; JARVIS, S.C.; 1998	753	de água residuária de origem doméstica na agricultura:
692	Forms of phosphorus transfer in hydrological pathways	754	Estudo das alterações químicas do solo. Revista Brasileira
693	from soil under grazed grassland. Eur.J.Soil Sci. 49, 65-72.	755	de Engenharia Agrícola e Ambiental , V.9. n.4, p.603-
694		756	612. 2005. Campina Grande, PB.
695	IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística	757	MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J.O. 2005.
696	Projeto RADAMBRASIL: Folha SH.22 Porto Alegre	758	Copper-Based Fungicide Contamination and Metal
697	parte das folhas SH.21 Uruguaiana e SI. 22 Lagoa	759	Distribution in Brazilian Grape Products. Bulletin of
698	Mirim: geologia, geomorfologia, pedologia	760	Environmental Contamination and Toxicology , V. 75,
699	vegetação, uso potencial da terra . IBGE, Vol. 33, Rio	761	n.1, p. 968-974.
700	de Janeiro – RJ, 1986.	762	NARDY, A.J.R.; MACHADO, F.B.; OLIVEIRA, M.A.F.;
701		763	As rochas vulcânicas mesozoicas ácidas da Bacia do
702	KAISER, H.F. 1958. The varimax criterion for analytic	764	Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-
703	rotationing factor analysis. Psychometrika 23:187-200.	765	estratigráficas. Revista Brasileira de Geociências . 38(1):
704		766	178-195, março de 2008.
705	KUHN, I. A. Análise multi-elementar e transferência	767	PEATE, D.W. 1997. The Paraná-Etendeka Province. <i>In</i> :
706	de metais e isótopos de chumbo no sistema planta	768	Mahoney J.J. & Coffin M.F. (eds.) <i>Large igneous provinces:</i>
707	solo-água subterrânea em área contaminada por calda	769	<i>continental, oceanic and planetary flood volcanism</i> . Geophys.
708	bordalesa na região vinífera de Palomas, município de	770	Monogr. , 100, AGU, p.217-245.
709	Santana do Livramento, RS . 2011. 83f. Monografia	771	ROISENBERG, A. Petrologia e Geoquímica do
710	(Trabalho de Conclusão de Curso em Geologia). Instituto	772	Vulcanismo Ácido Mesozóico da Província
711	de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande de	773	Meridional da bacia do Paraná . 1990. Tese (Doutorado
712	Sul, Porto Alegre – RS.	774	em Geologia), Instituto de Geociências, Universidade
713		775	Federal do Rio Grande do Sul. (Inédito), Porto Alegre.
714	LANGMUIR, D. Aqueous environmental	776	ROISENBERG, A; VIERO, A. P; O Vulcanismo
715	geochemistry . Prentice-Hall, Inc.1997. 602p.	777	Mesozóico da bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. Em:
716		778	HOLZ, M; DE ROS, F; Geologia do Rio Grande do
717	LARSON, R.; FABER, F. Estatística aplicada . Tradução	779	Sul . Ed – Porto Alegre: CIGO/UFRGS Porto Alegre,
718	Luciane Ferreira Pauleti Vianna. 4ª Ed. São Paulo: Person	780	2000. 444p. il. CDU 55 (816.5).
719	Prentice Hall, 2010. Título original: Elementary Statistics	781	SMITH, C.J.; HOPMANS, P.; COOK. F.J. Accumulation
720	640p.	782	of Cr, Pb, Cu, Ni, Zn and Cd in soil following irrigation
721		783	with treated urban effluent in Australia. Environmental
722	LIMA, E. F; PHILIPP, R. P; RIZZON, G. C	784	Pollution , v.94, n.3, p.317-323, 1996.
723	; WAICHEL, B. L ; ROSETTI, L.M.M. . Sucessões	785	STRECK, E. V., 2008. Solos do Rio Grande do Sul .
724	Vulcânicas e Modelo de Alimentação e Geração de Domo	786	Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR. 2ed. 222p.
725	de Lava Ácidos da Formação Serra Geral na Região de São	787	SUN, S.; MCDONOUGH, W. F. Chemical and isotopic
726	Marcos-Antonio Prado (RS). Geologia USP . Série	788	systematics of oceanic basalts: implications for mantle
727	Científica, v. 12, p. 49-64, 2012.	789	composition and processes. In: A.D. Saunders and M.J.
728		790	Norry (Eds), Magmatism in the oceanic basins . Geol.
729	LIU, J.; DUAN, CHANG-QUN.; ZHU, YI-NIAN	791	Soc. Lond. Spec. Pub., p.313-345, 1989.
730	ZHANG, XUE-HONG.; WANG, CHENG-XIAN	792	SUTHERLAND, R.A.; Tolosa, C.A. Multi-element
731	Effect of chemical fertilizers on the fractionation of Cu,	793	analysis of road-deposited sediment in an urban drainage
732	and Ni in contaminated soil. Environ Geol (2007)	794	
733	52:1601-1606. Ed. Springer.	795	
734		796	
735	MA L.Q, LOGAN T.J, TRAINA S.J. (1995). Lead	797	
736	immobilization from aqueous solutions and contaminated	798	
737	soils using phosphate rocks. Environ Sci Technol	799	
738	29:1118-1126.	800	
739		801	
740	MANTOVANI, M.S.M.; MARQUES, L.S.; DE SOUSA	802	
741	M.A.; CIVETTA, L.; ATALLA, L.; INNOCENTI, I	803	
742	1985a. Trace element and strontium isotope constraints on	804	

805 basin, Honolulu, Hawaii. **Environmental Pollution**, 110:821
806 (2000) 483-495. 822
807 823
808 TORRES, A.M.; BASTOS, M.L.L.; BOAVENTURA 824
809 G.R.; LICHT, O.A.B.; KERN, D.C.; JUNIOR, G.M. 825
810 FRAZÃO, F.J.L.; COSTA, M.L.; BORBA, R.P. 826
811 FIGUEIREDO, B.R. A geoquímica dos sedimentos 827
812 solos. Em: SOUZA, C.R.G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA 828
813 A.M.S.; OLIVEIRA, P.E.; **Quaternário do Brasil** 829
814 Ribeirão Preto. 2005. Ed.Holos. 382p. 830
815 831
816 UMANN, L.V.; LIMA, E.F.; SOMMER, C.A.; LIZ, J.D. 832
817 Vulcanismo ácido da região de cambará do sul, RS 833
818 litológica e discussão sobre a origem dos depósitos 834
819 **Revista Brasileira de Geociências**. 31(3):357-364 835
820 setembro de 2001.

VILLANUEVA, U.; RAPOSO, J.C.; MADARIAGA, J.M. A new methodological approach to assess the mobility of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni and Pb in river sediments. **Microchemical Journal**. 106 (2013) 107-120.

WANG, L.; LIANG, T.; KLEINMAN, P.J.A.; CAO, H. An experimental study on using rare earth elements to trace phosphorous losses from nonpoint sources. **Chemosphere** 85: 1075-1079, (2011).

Figuras do artigo com larguras superiores a 8,1cm.

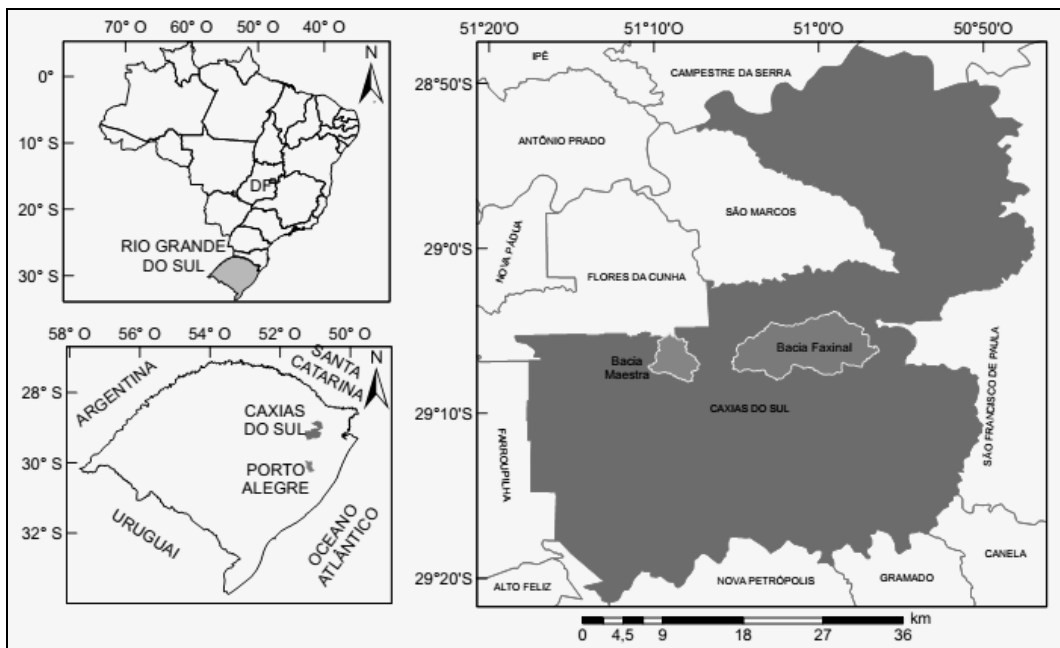


Figura 1. Localização das bacias de captação Faxinal e Maestra, Município de Caxias do Sul. Coordenadas UTM (494335/6782727 e 484020/6779502), Datum SIRGAS 2000, fuso 22], dos vertedores das barragens Faxinal e Maestra, respectivamente.

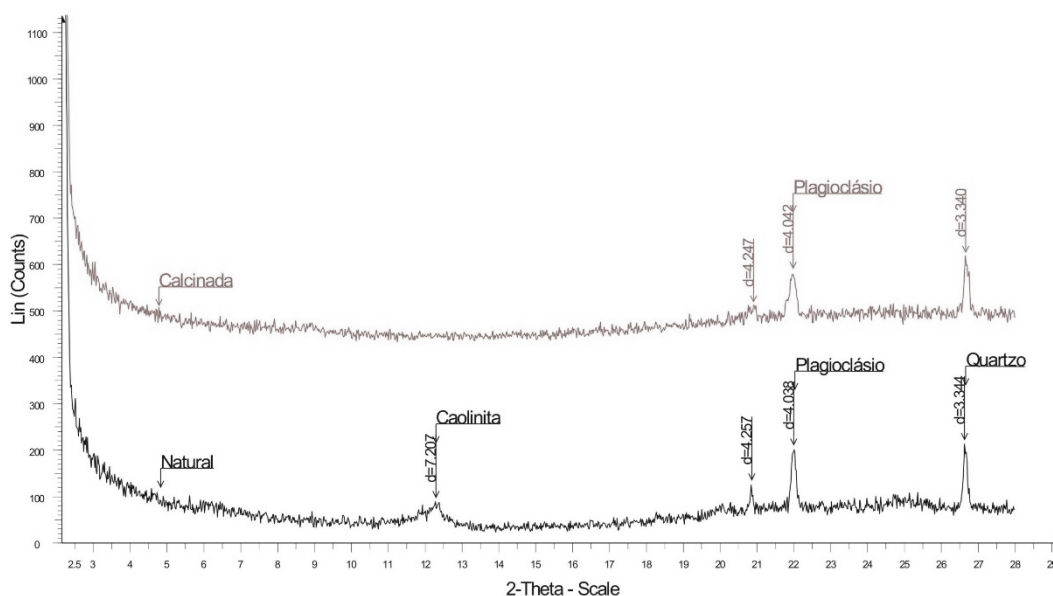


Figura 4. Difratoograma dos sedimentos finos amostrados com predominância de caolinita.

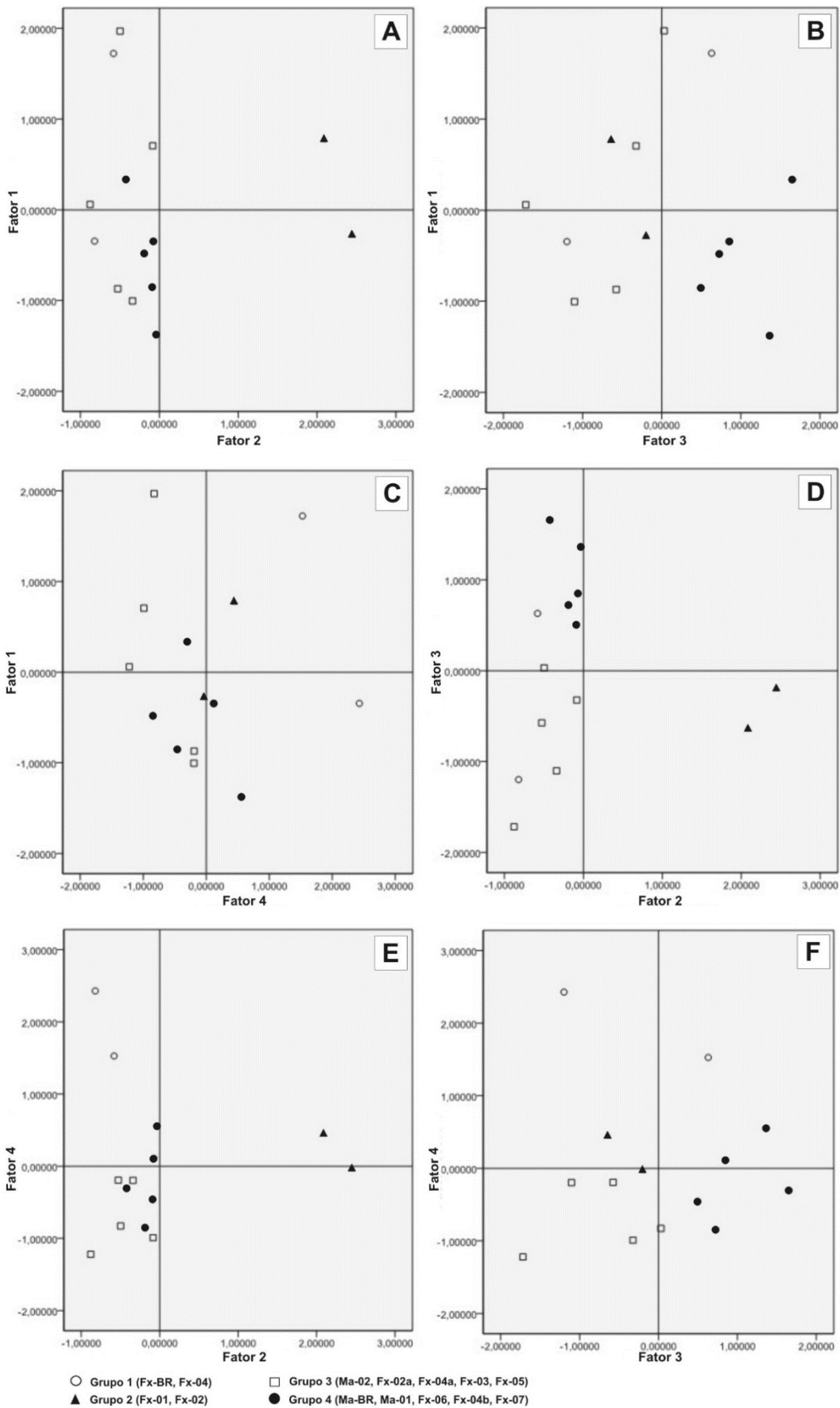


Figura 5. Gráficos bidimensionais representando a relação entre os Fatores e a representatividade dos grupos formados.

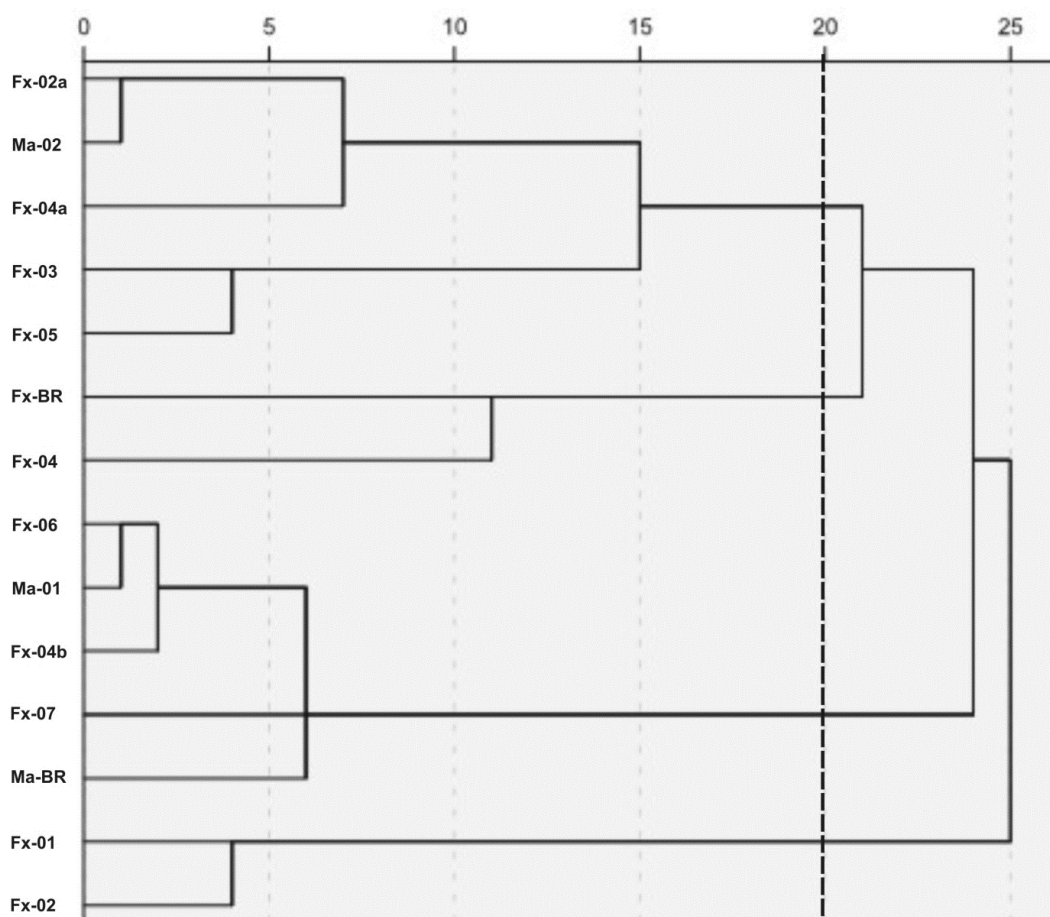


Figura 6. Dendrograma horizontal, demonstrando o nível de similaridade e a ordem dos agrupamentos.

Tabela 5. Representação dos elementos químicos com Fator de Enriquecimento > 2.

Ponto	B	Na	Ca	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	As	Se	Sr	Mo	Cd	Ba	Sn	Pb
Fx-01	---	2,2	2,1	2,0	2,7	2,3	---	2,3	2,8	---	2,4	2,0	---	2,4	---	12,0*	5,7*
Fx-02	---	2,0	2,6	---	3,0	4,6	2,2	2,3	2,9	---	---	2,2	---	2,5	2,0	15,7*	7,3*
Fx-02a	---	---	---	---	---	2,5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	3,0	4,1
Fx-03	---	2,6	3,1	2,8	---	3,8	2,5	---	---	---	---	2,3	---	---	2,0	7,3*	3,7
Fx-04	---	2,0	2,7	---	---	4,5	2,2	---	---	---	---	2,2	---	---	2,0	5,0*	2,1
Fx-04a	2,8	---	---	---	---	2,1	2,0	---	2,1	---	---	---	---	---	---	2,8	---
Fx-04b	2,5	2,5	3,3	---	---	2,4	---	---	2,0	---	---	2,5	---	---	---	3,4	---
Fx-05	---	2,3	3,3	2,2	---	4,4	2,9	---	2,4	2,1	2,1	3,3	2,1	---	2,3	7,7*	2,1
Fx-06	2,1	3,0	3,4	2,2	---	4,5	2,7	---	2,7	---	---	2,8	---	2,8	2,0	4,6	---
Fx-07	2,1	6,8*	4,2	3,0	---	3,5	2,1	---	2,9	---	---	3,0	---	---	2,2	6,7*	3,2
Ma-01	---	---	---	---	---	2,6	---	---	---	---	---	---	---	2,5	---	2,4	---
Ma-02	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

--- Sem enriquecimento ou < 2.

FE entre 2 e 5 (sinal antropogênico moderado).

*FE entre 5 e 20 (sinal antropogênico significativo).

Tabela 6. Concentração dos elementos químicos nos fertilizantes NPK analisados.

(mg.kg ⁻¹)	B	Na	Ca	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Cd	Sn	Ba	Pb
Fert-01	842,0	7.472,0	107.754,0	124	62,3	116	1,3	8,1	44	2.638	1,6	695	13,8	6,1	61,4	51,4
Fert-02	265,0	6.032,0	116.697,0	130	92,6	250	4,3	22,9	181	409	1,7	398	6,9	4,5	43,4	4,4
Fert-03	30,9	7.403,0	92.403,0	133	64,1	40,6	---	8,0	8,1	64,9	3,2	731	11,1	---	26,9	2,7

Tabela 9. Representação dos valores ETR e La/Lu analisados nos sedimentos, fertilizantes e rocha Tipo Palmas – Caxias*. Amostras normalizadas pelos valores do manto primitivo (Sun e McDonough, 1989).

(mg.kg ⁻¹)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Lu	
Fx-BR	35,61	39,33	25,33	19,25	12,15	7,13	10,56	10,17	7,32	7,31	6,87	6,75	5,67	5,40	6,60	
Fx-01	35,89	39,18	30,38	21,35	15,77	9,98	13,57	12,79	9,50	9,62	8,43	8,00	7,00	6,66	5,39	
Fx-02	33,41	39,86	27,00	18,42	13,20	8,28	11,50	11,04	7,95	7,88	7,04	6,71	5,84	5,37	6,22	
Fx-02a	29,91	32,45	21,48	18,39	12,02	7,06	9,61	9,15	7,10	6,63	6,17	5,34	5,01	5,34	5,60	
FX-03	35,88	42,50	28,81	21,29	14,33	8,87	12,84	11,96	9,03	9,09	8,49	8,06	7,06	8,06	4,45	
FX-04	37,83	44,71	32,96	23,77	17,56	10,71	15,09	14,81	10,71	10,97	9,79	9,46	7,91	8,10	4,67	
FX-04a	30,47	33,41	22,39	20,25	13,47	8,31	10,70	11,08	8,52	8,51	7,48	6,74	6,27	6,74	4,52	
FX-04b	33,59	37,03	23,53	21,25	13,50	8,33	10,73	11,10	8,13	7,92	7,28	6,75	5,88	6,75	4,98	
FX-05	37,59	39,06	33,80	23,50	17,91	11,11	14,99	14,55	10,93	10,78	10,02	9,29	8,37	9,29	4,05	
FX-06	34,98	36,01	26,01	19,52	12,58	7,12	11,21	10,16	7,71	7,90	7,27	6,74	6,07	6,74	5,19	
FX-07	38,84	42,23	30,05	21,26	14,41	7,73	12,58	12,03	8,68	9,14	8,33	8,10	6,89	8,10	4,79	
Ma-BR	34,05	32,25	22,00	18,38	11,21	6,52	9,52	9,22	6,62	6,68	6,01	5,38	4,85	5,38	6,33	
Ma-01	32,84	38,86	22,79	18,36	12,14	7,13	10,22	9,24	7,31	7,30	6,65	6,74	5,47	5,40	6,09	
Ma-02	36,01	33,81	24,12	20,54	12,31	7,10	10,33	9,20	6,87	6,66	6,42	5,37	5,04	5,37	6,71	
Peate	58,37	47,72	NI**	29,54	18,09	9,52	NI**	11,11	NI**	NI**	NI**	NI**	NI**	7,69	7,30	8,00
Nardy-kse	50,95	42,82	NI**	26,59	15,77	9,88	12,25	NI**	9,36	8,54	8,33	NI**	6,90	6,76	7,54	
Nardy-kpt	58,22	51,83	NI**	32,50	20,95	10,95	15,44	NI**	11,94	10,98	10,63	NI**	9,74	9,46	6,16	
Fert_01	37,52	27,16	21,67	16,67	7,36	4,89	5,52	3,39	2,52	2,37	2,35	1,95	1,83	1,91	19,66	
Fert_02	59,60	11,72	23,03	20,33	12,78	8,94	13,09	10,94	10,62	11,61	12,40	11,37	11,44	13,04	4,57	
Fert_03	25,59	12,71	13,28	11,69	7,16	4,65	6,29	4,97	4,43	4,49	4,55	4,00	3,84	4,13	6,19	

*Fonte: Peate (1997); Nardy (2008).

**NI = não informado.

ARTIGO II

STRONTIUM AND LEAD ISOTOPES: TRACERS OF ANTHROPOGENIC INTERFERENCE IN SUSPENDED SEDIMENTS OF CAXIAS DO SUL WATERSHEDS, SOUTHERN BRAZIL

Submetido a **Brasilian Journal Geology**



Submission Confirmation

[Print](#)

Thank you for your submission

Submitted to

Brazilian Journal of Geology

Manuscript ID

BJGEO-2016-0044

TitleSTRONTIUM AND LEAD ISOTOPES: TRACERS OF ANTHROPOGENIC INTERFERENCE IN
SUSPENDED SEDIMENTS OF CAXIAS DO SUL WATERSHEDS, SOUTHERN BRAZIL**Authors**De Vargas, Tiago
Roisenberg, Ari**Date Submitted**

16-Mar-2016

[Author Dashboard](#)

© Thomson Reuters | © ScholarOne, Inc., 2015. All Rights Reserved.

ScholarOne Manuscripts and ScholarOne are registered trademarks of ScholarOne, Inc.
ScholarOne Manuscripts Patents #7,257,767 and #7,263,655.

[@ScholarOneNews](#) | [System Requirements](#) | [Privacy Statement](#) | [Terms of Use](#)

1 STRONTIUM AND LEAD ISOTOPES: TRACERS OF ANTHROPOGENIC
2 INTERFERENCE IN SUSPENDED SEDIMENTS OF CAXIAS DO SUL
3 WATERSHEDS, SOUTHERN BRAZIL

4

5 **Autor 1:** Tiago De Vargas, endereço: Nestor Mareira, nº 719, bairro Lourdes, cidade:
6 Caxias do Sul, RS. CEP: 95052-500. Fone: (54) 3220-8600, R: 256. Celular: (54) 8404-
7 5805, e-mail: tvargas@samaecaxias.com.br e vargas.geo@gmail.com

8 Afiliação: Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
9 (UFRGS) e Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAE).

10 **Autor 2:** Ari Roisenberg. Afiliação: Instituto de Geociências da Universidade Federal
11 do Rio Grande do Sul (UFRGS). e-mail: ari.roisenberg@ufrgs.br

12

13

ABSTRACT

14 The present study reports the lead and strontium isotope ratio of surface waters,
15 suspension sediments, bottom sediments, fertilizers, and other compounds used in
16 agriculture. Our main aim is to understand the impact of land use in the Faxinal and
17 Maestra catchment basins, Caxias do Sul District in southern Brazil, through use of
18 stable isotopes of strontium and lead as contamination tracers. The study area is located
19 on the volcanic sequence of the Serra Geral Formation, corresponding to a package of
20 basalts to andesi-basalts in the lower levels, covered by a sequence of a persistent acidic
21 layer, mostly of ignimbritic origin. The isotopic signatures of lead and strontium were
22 obtained using a mass spectrometer multicollector with thermal ionization triton and a
23 multicollector mass spectrometer VG Sector 54, respectively. The results show that the
24 sediments in suspension are compatible with geogenic origin, and show the influence of

25 fungicides, which are used in the agricultural areas of the Faxinal and Maestra
26 catchment basins.

27

28 Keywords: Isotopes, Fertilizer, Fungicides, Agricultural, Suspension sediments.

29

30

INTRODUCTION

31 The growing worldwide concern about quality water resources has intensified
32 studies about scientific methodologies and techniques in environmental isotope
33 geochemistry. According to Charalampides et al. (2002), environmental indicators are
34 used to monitor the stage of evolution of the environment when it pertains to sustainable
35 development and environmental threats. Isotopes used as environmental tracers can
36 detect changes related to short and long periods in soil, plants, animals, and water.

37 Lead and strontium present isotopic signatures, considered effective indicators
38 when determining different natural or anthropogenic sources of potential contaminants.
39 Isotope ratios of Pb can distinguish old from recent human sources of pollution, as well
40 as determine the origin of and contaminant transport routes (Charalampides et al.,
41 2002). Sr isotopes can be considered tools to detect the influence of area-sources,
42 external to the environmental system. In soil samples, these isotopes can determine the
43 relationship between weathering and source rock (Åberg et. al., 1995) and
44 environmental changes.

45 Among the strontium isotopes, ^{87}Sr is the only one derived from radioactive
46 decay, being the child element of ^{87}Rb . The isotope ratio $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ is used to express
47 the abundance of radiogenic isotopes compared to those that are stable. In the case of
48 lead, ^{204}Pb can be considered stable, while ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb constitute products of
49 the radioactive decay of ^{238}U , ^{235}U , and ^{232}Th , respectively.

50 Lead and strontium isotopes have been used as environmental tracers to record
51 external contaminant sources. Recent studies indicate that the use of these
52 environmental indicators demonstrate better results when applied to small river basins
53 than large ones; in addition, they can reflect the origin of the contaminants through
54 metal adsorbed-sediment association (Theuring et al., 2013). Thus, knowledge of
55 specific sources, and geochemistry of fine sediment in the river network, is essential to
56 diagnose environmental impact on watersheds.

57 The aim of this research was to determine isotope ratios of Pb and Sr in
58 suspended sediment from the tributaries of Faxinal and Maestra catchment areas, which
59 supply the city of Caxias do Sul, southern Brazil, thereby relating them to the isotope
60 signatures of fertilizer and sediment of the main springs. This procedure characterized
61 the background areas and could then distinguish different contaminant sources from the
62 fluvial environments studied.

63

64 **GEOLOGY AND PHYSICAL ASPECTS OF THE STUDIED AREA**

65 The studied areas are near the city of Caxias do Sul, State of Rio Grande do Sul,
66 southern Brazil. Its geographical position is between the coordinates of longitude
67 $51^{\circ}18'00''\text{W}$ - $50^{\circ}42'00''\text{W}$ and latitude $29^{\circ}20'00''\text{S}$ - $28^{\circ}48'00''\text{S}$. The catchment area of
68 the Faxinal stream supplies 63% of the urban population, representing the main source
69 of surface water; it consists of 6,679 ha and the predominantly rural Maestra dam can
70 supply approximately 20% of the urban population, with a catchment area of 1,527 ha,
71 being both urban and rural (Fig. 1).

72

73 **INSERIR FIGURA 1**

74 Figure 1. Location of Faxinal and Maestra watershed and city of Caxias do Sul. Datum
75 SIRGAS 2000, zone 22J.

76

77 The area investigated is within the intracratonic basin of the Paraná Province,
78 which contains the São Bento Group, consisting of the sedimentary units of Guar and
79 Botucatu formations, and the volcanic package of Serra Geral formation related to the
80 opening of the South Atlantic Ocean. The tholeiitic volcanic package is represented by
81 basalts to andesi-basalts in the bottom sequence, and an acidic sequence of rhyolites to
82 rhyodacites in the upper portion. These comprise two petrographic types, known as
83 Palmas (aphiric to lightly microporphyritic) and Chapecó (porphyritic), both forming
84 tabular layers considered as ignimbrites (Roisenberg & Viero, 2000). Both Palmas and
85 Chapecó ignimbrites contain microphenocrysts and phenocrysts of plagioclase and
86 clinopyroxene, submerged in the intergrowth of micrographic quartz-feldspar
87 groundmass, which is subvitreous in the bottom and top portion of the unit. Microlites
88 of plagioclase, pyroxenes, amphiboles, and magnetites also appear in the groundmass.

89 The Caxias do Sul District region and the Faxinal and Maestra watersheds are
90 mainly covered by acidic units of the Palmas type, with a total thickness of 300 m,
91 while basalts and andesi-basalts occur in the lower levels, along the valleys, and are
92 rarely interbedded with acidic ignimbrites. In this region, there are neosols, cambisols,
93 ultisols, oxisols, nitossolos, and chernossoils (Streck et al., 2008), while regolithic
94 neosols were also identified in the area.

95 The Caxias do Sul District is inserted in the Guaíba Hydrographic region,
96 Taquari-Antas (G040) and Ca (G030) watersheds. The climate in the region is
97 classified as hot temperate, with an average rainfall of 1,915 mm per year.

98

100 The land use was characterized in a Geographic Information System (GIS),
101 through the analysis of satellite images collected by GeoEye. NPK fertilizers, calcium
102 nitrates, and soil acidity correctives (calcareous rocks) for the cultivation of crops were
103 collected directly from the farms.

104 The catchment area from the Faxinal basin was subdivided into seven sub-
105 basins, each one corresponding to a monitoring point (Fx-01, Fx-02, Fx-03, Fx-04, Fx-
106 05, Fx-06, and Fx-07). However, the Maestra basin was subdivided into two sub-basins
107 (Ma-01 and Ma-02). The background points correspond to Fx-Br and Ma-Br. Sampling
108 was carried out during the rainiest month of the year, January 2013.

109 The Faxinal watershed has approximately 15% of the total area in agricultural
110 use. The main crops identified were garlic, plums, beets, broccoli, persimmon, carrots,
111 apples, corn, pears, radishes, cabbage, tomatoes, and grapes. The largest cultivated areas
112 occur in three sub-basins: Fx-01, FX-02, and Fx-04. Sub-basin Fx-07 has the highest
113 percentage of built-up area, with a sewage treatment plant located near the urban area.
114 In the case of the Maestra watershed, the sub-basin represented by Ma-02 point presents
115 a high built-up percentage, whereas at the Ma-01 point, agricultural use prevails.

116 The suspended sediment sample was collected at the end of a runoff event, using
117 polyethylene jars with 500 ml capacity; they were packed in coolers with a refrigerated
118 environment for the vacuum filtering step, using a regenerated cellulose membrane with
119 0.45 μm pore. The sediment within the membrane was stored in a plastic container.

120 The lead isotope analysis of calcium carbonate samples, NPK fertilizers, calcium
121 nitrates, and sediments were analyzed in the Isotope Geology Laboratory at the Federal
122 University of Rio Grande do Sul. The analysis of lead isotopes was done in a mass
123 spectrometer multicollector with thermal ionization triton, using HF, HNO₃, and HCl
124 acids for digestion. Lead was corrected to the fractionated effect in 0.1% amu^{-1} based on

125 38 analyses of the NBS-981 standard. These analytical procedures obtained the isotope
126 ratios: $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

127 The Sr isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) were analyzed using a multicollector mass
128 spectrometer VG Sector 54 and compared to the standard Sr (NBS 987) with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
129 values of 0.710255 ± 0.0011 (1σ ; $n = 100$), and fractionation was corrected by $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} =$
130 0.1194 . Both $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analytical errors were equal to or better than
131 0.1% .

132

133 RESULTS

134 The $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio is presented in Tab. 1.

135

136 Table 1. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio in sediments, NPK fertilizers, and corrective soil acidity
137 (CSA).

138 **INSERIR TABELA 1**

139 The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio found in the sediment validates a range between
140 0.717324 and 0.723113 , while the rate of NPK fertilizer (Fert-02 and Fert-04) and
141 CaNO_3 (Fert-01, Fert-03 and Fert-05) is between 0.705 and 0.710 , showing two
142 populations of value, as seen in Fig. 2. The interval corresponding to different types of
143 sediment coincides with the interval of the Palmas acidic volcanic rock ($0.715 - 0.728$),
144 as reported previously (Roisenberg, 2000; Umann et al., 2001). Other isotopic studies
145 on NPK fertilizer (Riou, 1995) give results between $0.7072 - 0.7079$ (Fert-06), while the
146 nitrate fertilizer gives a value of 0.7079 (Fert-07; Widory et al., 2004).

147

148 **INSERIR FIGURA 2**

149 Figure 2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio in sediments, fertilizers, and corrective soil acidity
150 (CSA).

151

152 The results of Pb isotope ratios ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs
153 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) are presented in Tab. 2. The concentration in samples Fx-Br, Ma-Br, Fx-03,
154 Fx-07, CSA, as well as fertilizers 02 to 04 are below the detection limit (DL).

155

156 Table 2. Pb isotopic ratios in the sediments, NPK fertilizers, and corrective soil acidity
157 (CSA).

158 **INSERIR TABELA 2**

159 DL (Detection Limit)

160

161 Fig. 3 shows a comparison of $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotope signatures of
162 anthropogenic sources in the Swiss Alps (Hansmann, 2000), bottom sediments of the
163 Maritza River Basin (Bird, 2010) and copper sulphate used in the manufacture of the
164 Bordeaux Mixture in southern Brazil (Kuhn, 2011). These values form three distinct
165 fields in the figure, where Group I refers to the studied samples, characterized by the
166 highest $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic values and the mostly higher $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotope ratios. The
167 samples of Group II include bottom sediments of the Maritza River, while Group III has
168 a relatively broad coverage spectrum, corresponding to a range of anthropogenic
169 contaminants and fertilizers of Bird et al. (2010), including some copper sulphate, other
170 than that analyzed in this study.

171

172 **INSERIR FIGURA 3**

173 Figure 3. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotope ratios of the studied samples, compared to
174 Bird et al. (2010), Kuhn (2011), and Hansmann (2000) results.

175

176 Fig. 4 presents the isotope ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in the studied region,
177 compared to other volcanic regions and existing contaminants. Trazia et al. (2002)
178 identify the Neapolitan Yellow Tuff/NYT in the soil of a region in Naples, Italy as the
179 regional background, concluding the existence of a mixture of soils with hydrothermal
180 fluids and metal-working waste contaminants. These results are compared with
181 uncontaminated and contaminated soil on the west coast of Italy (Grezzi et al., 2011),
182 copper sulfate used in agriculture in southern Brazil (Kuhn, 2011), and bottom sediment
183 of the basin of the Maritsa River, Bulgaria (Bird et al., 2010).

184

185 **INSERIR FIGURA 4**

186 Figure 4a. Comparison of the isotopic ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of samples of the
187 study area with a sample bibliography. Figure 4b. Isotope ratios in blank samples.
188 Figure 4c. Isotopic ratio of samples from the study area compared to the isotopic
189 signature of copper sulfate and analyzed fertilizer.

190

191 **DISCUSSION AND CONCLUSIONS**

192 The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios showed that three out of five samples of fertilizer
193 applied in the study area indicated comparable values to those reported in the literature.
194 The suspended sediment results were in the range of signatures observed in the acidic
195 volcanic rocks of the Palmas type, identifying the geogenic origin of the material.

196 In light of the Pb isotope ratios, the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ confirmed the
197 record of three distinct populations. Group I is characterized by higher ratios of
198 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (18.8 - 19.1), which coincide with the range of variation (19.0 - 19.2) of the
199 Palmas acidic volcanic area (Umann et al., 2001), identifying the geogenic origin for the
200 suspended sediment. Group II samples have an isotopic $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio between 38.2
201 and 38.7, corresponding roughly to Group I values, while the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio (18.4 -

202 18.6) is smaller than that of this group. Group III ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 37.0 - 37.8$;
203 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 16.8 - 18.0$) comprises aerosols, fly ash, sewage sludge, and sulfate
204 copper (Hausmann, 2000; Kuhn, 2011), representing a wide range.

205 In the study area, the isotopic signature of suspended sediment (Fig. 4b) showed
206 intervals from 2.0377 to 2.0557 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) and 0.8246 to 0.8330 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), which
207 are higher compared to fertilizers. These ratios demonstrate that suspended sediment in
208 the study area is not contaminated by fertilizers. The results clearly indicate that the
209 isotopic signature of fertilizers and copper sulfates are different, and that the suspended
210 sediment of the Faxinal and Maestra is affected by copper sulfate, used as a part of the
211 Bordeaux mixture extensively used in fruit crops in the region.

212

213

REFERENCES

214 Åberg, G., Löfvendahl, R., Stijhoom, D., Råhein, A. 1995. Provenance and weathering
215 depth of carbonaceous Gotland sandstone by use of carbon and oxygen isotopes.
216 *Atmospheric Environment*, **29**:781-9.

217 Betiollo, L.M. 2006. *Caracterização estrutural, hidrogeológica e hidroquímica dos*
218 *Sistemas Aquíferos Guarani e Serra Geral no nordeste do Rio Grande do Sul, Brasil*.
219 Dissertação de mestrado. UFRGS. Instituto de Geociências. Porto Alegre.

220 Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Nikolova, M., Kotsev, T., Mollov, M., Swain,
221 C. 2010. Quantifying sediment-associated metal dispersal using Pb isotopes:
222 Application of binary and multivariate mixing models at the catchment-scale.
223 *Environmental Pollution*, **158**: 2158-2169.

224 Brosatto, S. 2011. *Contribuição ao estudo geológico-geotécnico da área urbana de*
225 *Caxias do Sul*. Trabalho de conclusão do curso de geologia. UFRGS. Instituto de
226 Geociências. Porto Alegre, RS – BR. 96 f. il.

227 Charalampides, G., Manoliadis, O. 2002. Sr and Pb isotopes as environmental indicators
228 in environmental studies. *Environment International*, **28**: 147-151.

229 Cicchella, D., Giacco, L., Dinelli, E., Albanese, S., Lima, A., Zuzolo, D., Valera, P., De
230 Vivo, B. G. 2015. Spatial distribution of chemical elements in agricultural and grazing
231 land soil of Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 129-142.

232 Grezzi, G., Ayuso, R.A., De Vivo, B., Lima, A., Albanese, S. 2011. Lead isotopes in
233 soils and groundwaters as tracers of the impact of human activities on the surface
234 environment: The Domizio-Flegreo Littoral (Italy) case study. *Journal of Geochemical
235 Exploration*, **109**: 51-58.

236 Hansmann, W., Köppel, V. 2000. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils.
237 *Chemical Geology*, **171**: 123-144.

238 Kuhn, I.A.. 2011. *Análise multi-elementar e transferência de metais e isótopos de
239 chumbo no sistema planta-solo-água subterrânea em área contaminada por calda
240 bordalesa na região vinífera de Palomas, município de Santana do Livramento, RS.*
241 Porto Alegre: IGEO/UFRGS. 83f. Monografia (trabalho de conclusão de curso).
242 Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Curso de
243 graduação em geologia, Porto Alegre, RS-BR.

244 Pierson-Wickmann, A.-C., Aquilina, L, Weyer, C., Molénat, J., Lischeid, G. 2009.
245 Acidification processes and soil leaching influenced by agricultural practices revealed
246 by strontium isotopic ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 4688-4704.

247 Riou, C. 1995. *Sources Des Excès de Phosphore Dans Les Eaux Superfícilles de
248 Bretagne*. Master thesis, Université de Rennes 1.

249 Roisenberg, A., Viero, A. P.O. 2000. Vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio
250 Grande do Sul. In: Holz, M., De Ros, F. Geologia do Rio Grande do Sul. Ed – Porto
251 Alegre: CIGO/UFRGS Porto Alegre. 444p. il. CDU 55 (816.5).

252 Streck, E. V. 2008. *Solos do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR.
253 2ed. 222p.

254 Trazia, M., De Vivo, B., Somma, R., Ayuso, R.A., McGill, R. A.R., Parrish, R.R. 2002.
255 Anthropogenic vs. natural pollution: an environmental study of an industrial site under
256 remediation (Naples, Italy). *Geochemistry: Exploraton, Environmental Analysis*, **2**: 45-
257 56.

258 Theuring, P., Rode, M., Behrens, S., Kirchner, G., Jha, A. 2013. Identification of fluvial
259 sediment sources in the Kharaa River catchment, Northern Mongolia. *Hydrological*
260 *Processes*, **27**: 845-856.

261 Umann, L.V., Lima, E.F., Sommer, C.A., Liz, J.D. 2001. Vulcanismo ácido da região de
262 cambará do sul, RS: Litoquímica e discussão sobre a origem dos depósitos. *Revista*
263 *Brasileira de Geociências*, **31**(3):357-364.

264 Widory, D., Kloppmann, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi, H., Guinamant, J. 2004.
265 Nitrate in groundwater: anisotopic multi-trace approach. *Journal Contamination*
266 *Hydrology*, **72**: 165-188.

267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277

278 Table 1.

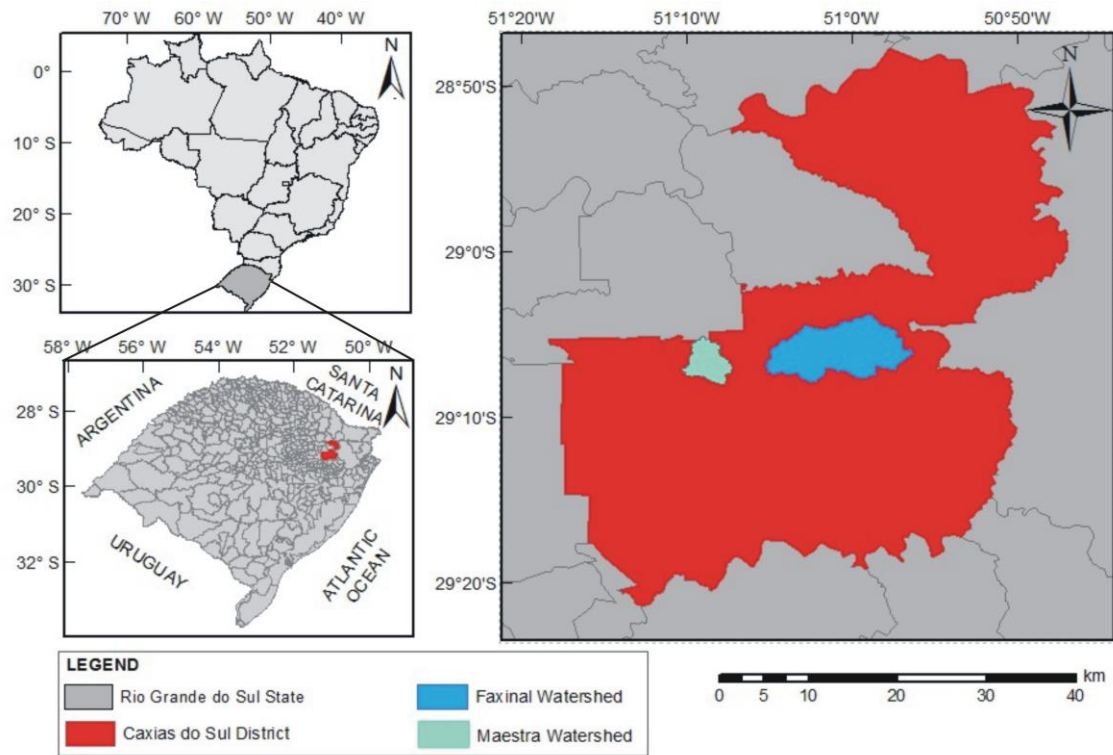
Sample	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sample	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sample	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Fx-01	0.720463	Fx-07	0.723113	Fertilizer 01	0.708093
Fx-02	0.720344	Ma-01	0.720694	Fertilizer 02	0.708894
Fx-03	0.722507	Ma-02	0.720119	Fertilizer 03	0.705075
Fx-04	0.717324	Fx-Br	0.721059	Fertilizer 04	0.708049
Fx-05	0.720486	Ma-Br	0.721429	Fertilizer 05	0.708053
Fx-06	0.721670	CSA	0.710457		

279

280 Table 2.

Sample	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Fx-Br	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Fx-01	38.8223	18.9582	15.7020	2.0486	0.8280
Fx-02	38.7384	18.8694	15.6280	2.0529	0.8278
Fx-03	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Fx-04	38.4243	18.7246	15.6019	2.0523	0.8330
Fx-05	38.9781	19.0740	15.7541	2.0438	0.8259
Fx-06	38.6271	18.9558	15.6374	2.0377	0.8246
Fx-07	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Ma-Br	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Ma-01	38.8007	18.9499	15.7075	2.0473	0.8287
Ma-02	38.7335	18.8441	15.6635	2.0557	0.8312
Fertilizante 01	38.1961	24.2928	15.9408	1.5723	0.6557
Fertilizante 02	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Fertilizante 03	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Fertilizante 04	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Fertilizante 05	38.0426	23.8834	15.8533	1.5915	0.6631
CSA	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL

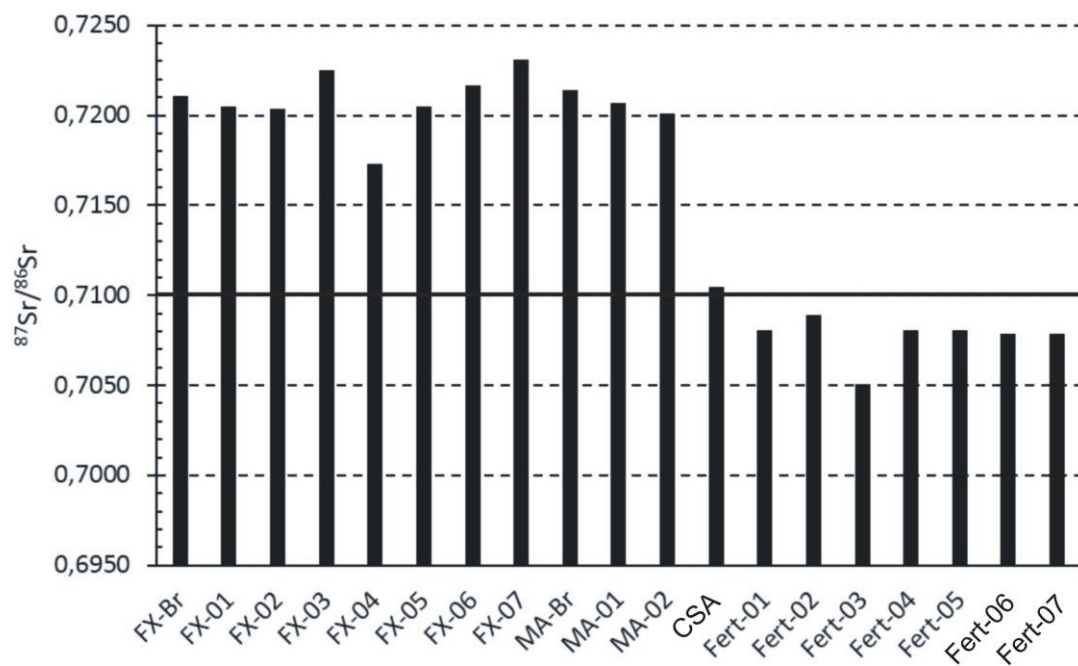
281 DL (Detection Limit)



282

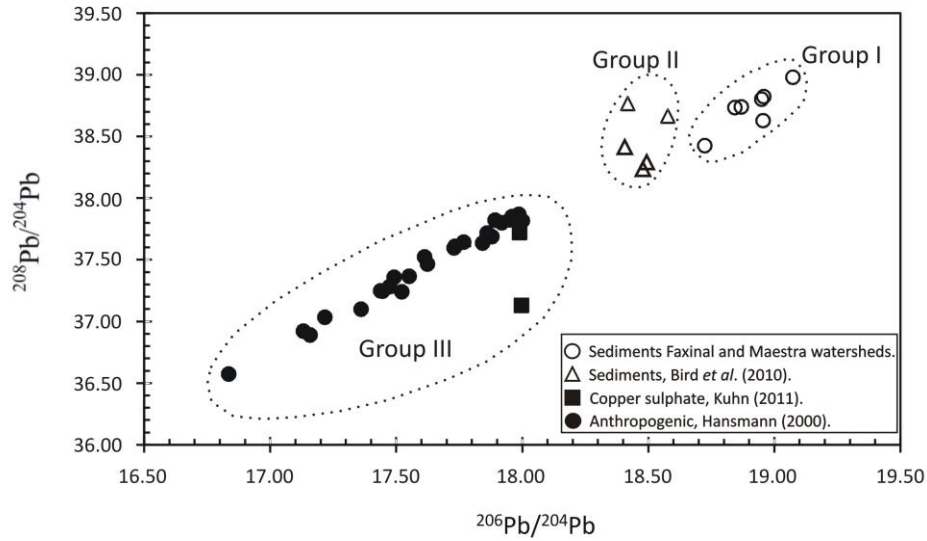
283 Figure 1.

284



285

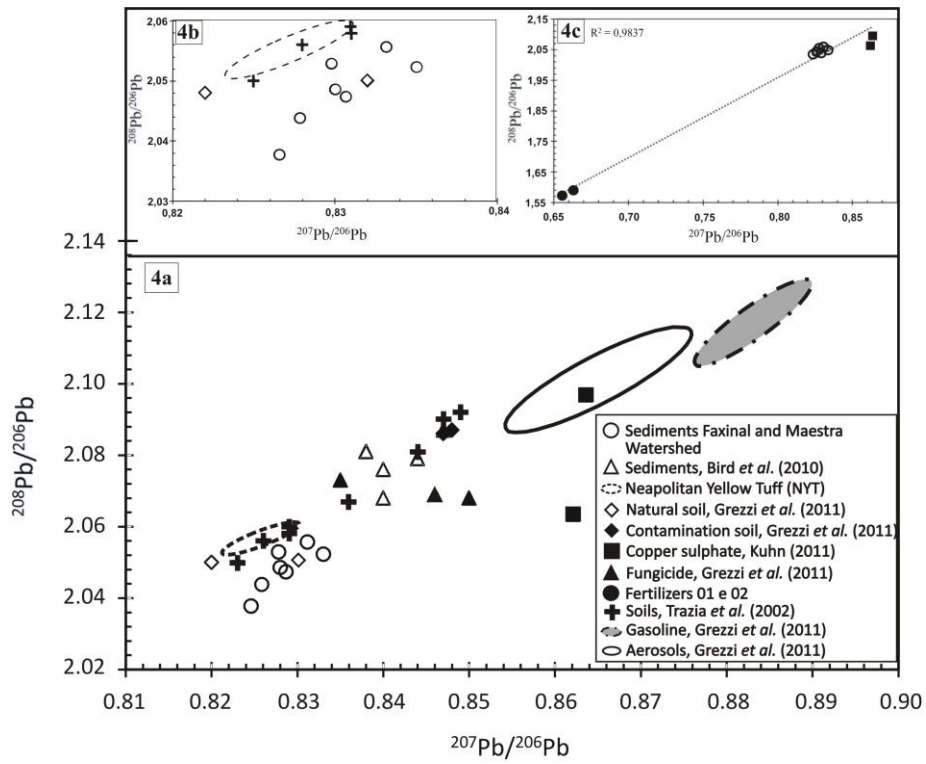
286 Figure 2.



287

288 Figure 3.

289



290

291 Figure 4.

292

ARTIGO III

APPLICATION OF STUDY OF ISOTOPE OF NITROGEN AND OXYGEN AS INDICATORS OF POLLUTION SOURCES IN WATERSHED OF FAXINAL DAM, SOUTHERN BRAZIL

Submetido a **Catena Journal**

12/04/2016

Gmail - Acknowledgement of receipt of your submitted article



Tiago De Vargas <vargas.geo@gmail.com>

Acknowledgement of receipt of your submitted article

Catena <catena-ee@elsevier.com>

12 de abril de 2016 09:1

Para: vargas.geo@gmail.com, tvargas@samaecaxias.com.br

Article Type: Research Paper.

Dear Dr. DE VARGAS,

Your submission entitled "APPLICATION OF A STUDY OF ISOTOPES OF NITROGEN AND OXYGEN AS INDICATORS OF POLLUTION SOURCES IN THE WATERSHED OF THE FAXINAL DAM, SOUTHERN BRAZIL" has been received by Catena. This will soon be assigned to an editor. You will be able to check on the progress of your paper by logging on to <http://ees.elsevier.com/catena/> as Author.

Your manuscript will be given a reference number in due course.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Catena

1 APPLICATION OF A STUDY OF ISOTOPES OF NITROGEN AND OXYGEN AS
2 INDICATORS OF POLLUTION SOURCES IN THE WATERSHED OF THE
3 FAXINAL DAM, SOUTHERN BRAZIL.

4

5 **Author 1 (Corresponding author):** Tiago De Vargas, Affiliation: Institute of
6 Geosciences of the Federal University of Rio Grande do Sul^a (UFRGS) e Service
7 Municipal of Water and Sewage^b (SAMAE). Address: Nestor Mareira street, n° 719,
8 neighborhood Lourdes, City: Caxias do Sul, RS, Brazil. CEP: 95052-500. Fone: 55 54
9 3220-8600, branch line: 256, Cell phone: +55 54 8404-5805, e-mail:
10 vargas.geo@gmail.com

11

12 **Author 2:** Ari Roisenberg. Affiliation: Institute of Geosciences of the Federal
13 University of Rio Grande do Sul^a (UFRGS). Address: Av. Bento Gonçalves, 9500, P.O.
14 Box 15.001, 91.501-970, City: Porto Alegre, Brazil, Phone: [+55 51 33086374](tel:+555133086374), Cell
15 phone: [+55 51 99776604](tel:+555199776604), e-mail: ari.roisenberg@ufrgs.br

16

17 **ABSTRACT**

18 Isotopic signatures of $\delta D-H_2O$, $\delta^{18}O-H_2O$, $\delta^{15}N-NO_3^-$, $\delta^{18}O-NO_3^-$ and $\delta^{15}N_{Fertilizer}$
19 isotopes were used in order to evaluate the impact of agricultural inputs (fertilizers and
20 calcium nitrate) and sewage effluents on the water of tributaries of the Faxinal dam,
21 which supply the city of Caxias do Sul in Southern Brazil. The δ^2H and $\delta^{18}O$ were
22 identified by spectroscopy laser absorption tunable diode (SLATD) type Cavity Ring-
23 Down Spectroscopy, while the isotopic ratios of ^{15}N and ^{18}O in nitrate were determined
24 by Isotopic Ratio Mass Spectrometry (IRMS), applying the chemical denitrification
25 method. The results showed isotopic signatures in different compartments, separated by

26 using the characteristic chart $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vs. $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$. In the great majority of samples,
27 the isotopic signatures pointed out the influence and contribution of fertilizers. In one
28 tributary the results show the impact of domestic sewage discharge, while in the sewage
29 beneficiation plant there is a clear evidence of denitrification.

30

31 Keywords: Nitrate; Stable isotopes; Nitrate source; Fertilizers; Domestic sewage.

32

33 1. INTRODUCTION

34 The watersheds used for the abstraction of surface water used for public water
35 supply usually do not receive planning control and management adequate to preserve
36 the quality of water resources. Nitrate is a common contaminant in water sources, and in
37 excess can contribute to the eutrophication of water accumulated in the reservoirs and
38 the intake of this water can cause diseases like methemoglobinemia and stomach cancer
39 (Gehle, 2015).

40 The nitrate may originate from different sources, either point or diffuse, and be
41 present in variable concentrations in the environment. The identification of the origin of
42 NO_3^- can be accomplished through measuring the variation in ^{15}N and ^{18}O isotopes,
43 which are appropriate tools to track the source in small watersheds. Overall, the values
44 of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vs. $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ refers to characteristic intervals of the main sources of
45 nitrate and nitrification and denitrification processes.

46 Several studies conducted to determine the characteristic intervals of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$
47 and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ were cited by Kendall et al. (2007) to demonstrate the variation range of
48 the main sources of nitrate. This variation in the inorganic fertilizers is represented by
49 $\delta^{15}\text{N}$ -4 to +4‰ (σ : -4‰ and +3‰) and $\delta^{18}\text{O}$ of +17 to +25‰, and in the organic
50 fertilizers presented with greater intervals to an amplitude of $\delta^{15}\text{N}$ (+2 to +30‰).

51 Microbiological action responsible for the nitrification process of fertilizer (NH_4^+)
52 reflects a range for the $\delta^{18}\text{O}$ of -5 to +15‰. Human and animal wastes typically have a
53 $\delta^{15}\text{N}$ between +10 and +20 ‰, whereas in soil without human influence this can range
54 from -10 to +15 ‰, and is most often in the +2 to +5 ‰ range.

55 The aim of this study is to relate the influence of the inputs used in agriculture and
56 derived from a wastewater treatment plant (WWTP) in the waters of the tributaries of
57 the Faxinal dam, that provide the public water supply of the city of Caxias do Sul, using
58 isotopes of $\delta\text{D-H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{Fertilizer}}$.

59

60 **2. GEOLOGY AND PHYSICAL ASPECTS FROM THE STUDIED AREA**

61 The studied area is near the city of Caxias do Sul, State of Rio Grande do Sul,
62 southern Brazil. Its geographical position is between the coordinates of longitude
63 $51^\circ 18' 00''\text{W}$ - $50^\circ 42' 00''\text{W}$ and latitude $29^\circ 20' 00''\text{S}$ - $28^\circ 48' 00''\text{S}$. The catchment area of
64 the Faxinal stream supplies 63% of the local urban population, representing the main
65 source of surface water; it consists of 6,679 ha and is predominantly rural (Fig. 1).

66 The area investigated is within the intracratonic basin of the Paraná Province,
67 which contains the São Bento Group, consisting of the sedimentary units of the Guará
68 and Botucatu formations, and the volcanic package of the Serra Geral formation which
69 is related to the opening of the South Atlantic Ocean. The tholeiitic volcanic package is
70 represented by basalts to andesite-basalts in the bottom sequence, and an acidic
71 sequence of rhyolites to rhyodacites in the upper portion. These comprise two
72 petrographic types, known as Palmas (aphiric to lightly microporphyritic) and Chapecó
73 (porphyritic), both forming tabular layers considered as ignimbrites (Roisenberg &
74 Viero, 2000). Both the Palmas and Chapecó ignimbrites contain microphenocrysts and
75 phenocrysts of plagioclase and clinopyroxene, submerged in the groundmass of

76 intergrowths of micrographic quartz-feldspar, which is subvitreous in the bottom and
77 top portions of the unit. Microlites of plagioclase, pyroxenes, amphiboles, and
78 magnetite also appear in the groundmass.

79 The Caxias do Sul District region and the Faxinal watershed are mainly covered
80 by acidic units of the Palmas type, with a total thickness of 300 m, while basalts and
81 andesite-basalts occur in the lower levels, along the valleys, and are rarely interbedded
82 with acidic ignimbrites. In this region, there are neosols, cambisols, ultisols, oxisols,
83 nitosols, and chernosoils (Streck et al., 2008), while regolithic neosols were also
84 identified in the area.

85 The Caxias do Sul District is contained within the Guaíba Hydrographic region,
86 and the Taquari-Antas (G040) and Caí (G030) watersheds. The climate in the region is
87 classified as hot temperate, with an average rainfall of 1,915 mm per year.

88

89 **3. MATERIALS AND METHODS**

90 The land use was characterized in a Geographic Information System (GIS)
91 through the analysis of satellite images, collected by GeoEye. Samples of NPK
92 fertilizers, calcium nitrate and material used for the correction of soil acidity (calcareous
93 rocks) used in the cultivation of crops were collected directly from the farms. The
94 catchment area of the Faxinal basin was subdivided into seven sub-basins, each one
95 corresponding to a monitoring point (Fx-01, Fx-02, Fx-03, Fx-04, Fx-05, Fx-06 and Fx-
96 07). The background and sewage treatment station points correspond to Fx-Br and Fx-
97 ETE, respectively.

98 The Faxinal watershed has approximately 15% of its total area in agricultural use.
99 The main crops identified were garlic, plums, beets, broccoli, persimmon, carrots,
100 apples, corn, pears, radishes, cabbage, tomatoes, and grapes. The largest cultivated areas

101 occur in three sub-basins: Fx-01, FX-02, and Fx-04. Sub-basin Fx-07 has the highest
102 percentage of built-up area, with a sewage treatment plant located near the urban area.

103 The collection points were located in tributaries in rectilinear and distant stretches
104 of backwater area of the dam lake, and in places without human influence for use as a
105 background (Table 1). These points correspond to the exit point of the seven sub-basins
106 to the dam. The Fx-07 point is located in the tributary that receives the effluent from the
107 sewage treatment plant, while the other points are receiving water from agricultural
108 areas.

109 The samples of water for analysis isotopes $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ were taken
110 using polyethylene bottles, and vacuum filtered using regenerated cellulose membrane
111 with pore size $0.45\mu\text{m}$. Each sample was separated into four volumes, an aliquot of
112 0.5ml , two with 1ml , and one with 1.5 ml in vials prepared with an atmosphere of
113 helium and phosphoric acid. Subsequently, aliquots were sent to the Stable Isotope
114 Laboratory at the University of Brasilia (LAIS), Brazil, and analyzed by Absorption
115 Spectroscopy Laser Tunable Diode (EALDS) type Cavity Ring-Down Spectroscopy,
116 the equipment used being a Picarro L2120-i Analyzer. The international standard used
117 was Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW), corrected according to the rules
118 of the International Atomic Energy Agency (IAEA). The samples of the collected
119 fertilizer in agricultural areas were sent to LAIS for the determination of $\delta^{15}\text{N}$. The
120 results were obtained by Isotopic Ratio Mass Spectrometry (IRMS), the equipment used
121 being Thermo Scientific DeltaV plus IRMS. The standard used was atmospheric N_2
122 (AIR-N).

123 The water sampling for analysis isotopes of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate was
124 performed at the end of the runoff event. Polyethylene bottles were used and the
125 filtration was performed under vacuum using regenerated cellulose membrane with pore

126 size 0.45 μ m. Aliquots were stored in 50 ml vials, frozen and sent to the Environmental
127 Isotope Laboratory, University of Waterloo, Canada. The determination of the isotopic
128 values $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate was carried out by applying the Chemical Denitrification
129 method (McIlvin, M. R. and Altabet, M. A. 2005; Spoelstra, J., 2014). The equipment
130 used was GVI Isoprime-IRMS (TG-IRMS). The lower limit for analysis is 0.5 mg.L⁻¹
131 N-NO₃ (mg), samples showed little or no nitrite (NO₂ <2% de NO₃⁻) and the chloride
132 concentration was lower than 1,000 mg.L⁻¹. It was necessary to quantify the
133 concentrations of nitrate, nitrite, dissolved organic carbon (DOC) and chloride present
134 in the samples to perform the analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$. The standards used for
135 determining the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in the water were AIR-N and VSMOW,
136 respectively.

137

138 **4. RESULTS**

139 Table 2 shows the δ values of deuterium and oxygen isotopes in water, nitrogen
140 and oxygen isotopes in the nitrate, the ratio between $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, the
141 average excess deuterium, and chloride and nitrate-N concentrations of the sampled
142 tributaries and the WWTP effluent. Due to the low concentration of nitrate in the
143 background sample (Fx-Br), signal readings of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ were below
144 the detection limit. Synthetic fertilizers analyzed showed the following values of $\delta^{15}\text{N}$
145 (‰): F1 (5.6), F2 (-0.8), F3 (1.4), F4 (0.0) and F5 (-0.2).

146 The values of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were plotted graphically with regards to the Global
147 Meteoric Water Line (GMWL) Local Meteoric Water Line (LMWL) and Local
148 Evaporation Line (LEL). The representation of LMWL was based on data from the
149 station in the city of Porto Alegre (Southern Brazil) derived from Isotope Global
150 Network Scramble International Atomic Energy Agency/IAEA. The rates analyzed
151 show a distribution around the LMWL and GMWL, observing that only the Fx-07 point

152 is displaced in relation to other points (Fig. 2). Dansgaard (1964) determined that the
153 average excess deuterium (d) is calculated by $d = \delta D - 8(\delta^{18}O)$. Table 2 shows that the
154 d-excess results are between $-5.0 \leq d \leq 13.5\text{‰}$ demonstrating, in part of the samples,
155 their similarity to the local global standard for meteoric water (+10‰).

156 Figure 3 shows sample values in four compartments (Kendall et al. 2007) in the
157 graph $\delta^{15}N\text{-NO}_3^-$ vs $\delta^{18}O\text{-NO}_3^-$. The isotopic compositions N and O in the analyzed
158 samples showed that $\delta^{18}O\text{-NO}_3^-$ values are relatively high in two streams (Fx-05 and
159 Fx-06 samples), while these same samples have low concentration of $\delta^{15}N\text{-NO}_3^-$. On the
160 other hand, the Fx-07 sample showed reduced a concentration for both isotopes.

161 The signatures of $\delta^{15}N\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}O\text{-NO}_3^-$ showed similar behavior in four
162 samples (Fx-01, Fx-02, Fx-03 and Fx-04) and lower values in Fx-07. In other two
163 aliquots (Fx-05 and Fx-06), there are high levels of $\delta^{18}O\text{-NO}_3^-$ and lower $\delta^{15}N\text{-NO}_3^-$,
164 whereas Fx-ETE shows a much higher value $\delta^{15}N\text{-NO}_3^-$ (Fig. 4).

165

166 5. DISCUSSION

167 The isotopic signatures of δ^2H and $\delta^{18}O$ show a distribution around the LMWL
168 and GMWL, observing that excess deuterium is between $-5.0 \leq d \leq 13.5 \text{‰}$, which shows
169 similarity with the local global standard for meteoric water (+10 ‰), without a
170 significant contribution of groundwater through ascending supplies. The $\delta^{15}N\text{-NO}_3^-$
171 values observed in the samples are situated in the range between 3.9 and 19.4‰,
172 whereas in the fertilizer $\delta^{15}N$ ranged from -0.8 to 5.6‰. In the fertilizer (F1), the $\delta^{15}N$
173 value is superimposed with the values of some tributaries of the catchment, which have
174 the slightest isotopic composition.

175 The $\delta^{18}O\text{-NO}_3^-$ isotope is the key determinant for the identification of nitrate
176 sources, especially when the $\delta^{15}N$ values are not discriminating. The sources of nitrate

177 of atmospheric and fertilizers have an $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ isotopic composition considerably
178 larger than $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, resulting in a ratio >1 , as demonstrated by Wexler et al. (2012).
179 In this study, the ratio $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-/\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ is well above this limit in the samples Fx-
180 05 (5.5) and Fx-06 (3.9), identifying clearly the synthetic fertilizer contribution (Figure
181 3), while the points Fx-01 through Fx-04 have little values above 1 (Tab. 2). This
182 relationship is even more striking in the case of Fx-ETE, where it reaches 0.4 and in the
183 case of Fx-07 point, which is influenced by the WWTP effluent and coincides with the
184 limit (1.0).

185 The relationship between nitrate concentration (mg.L^{-1}) with $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ can
186 be decisive in the interpretation of nitrification and denitrification processes in small
187 watersheds. An increase of concentration of NO_3^- and decrease of $\delta^{15}\text{N}$ suggests the
188 influence of nitrification processes, whereas the reverse situation is interpreted as
189 resulting from the denitrification (Cummings, 2015). In the tributaries studied a relative
190 dispersion of N-NO_3^- (mg.L^{-1}) values relative to $\delta^{15}\text{N}$ and to $\delta^{18}\text{O}$ was identified, which
191 may be the result of the behavior of the ground biomass (Fig. 5). This lack of
192 correlation has been emphasized in other regions by BryantMason et al. (2012) studying
193 the systems of the Mississippi river and Atchafalaya (USA) and Chang et al. (2002) in
194 the Mississippi River Basin.

195 In a study on the effect of land use in agricultural river systems of Germany,
196 Deutsch et al. (2006) found that 86% of the nitrate present in the river water originated
197 from agricultural drainage water. Kendall et al. (2007) reported that isotopic signatures
198 linked to artificially fertilized agricultural soils can be related to the increased $\delta^{15}\text{N}$
199 originating from the denitrification process. These authors also said that poorly drained
200 fine-grained soils contribute to the development of the denitrification process.

201 The denitrification process provides, progressively, nitrate with heavier isotopes
202 due to the fractionation of nitrogen and oxygen, and occurs simultaneously with the
203 reduction of concentration of nitrate (Kendall et al., 2007). The fractionation $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$
204 can be increased during the microbiological assimilation stage, generating an elevation
205 of $\delta^{15}\text{N}$ values (Wexler et al., 2012). In this study the Fx-ETE sample, which represents
206 the final effluent from the treatment process, showed relatively low concentrations of N-
207 NO_3^- (mg.L^{-1}), high chloride contents (mg.L^{-1}) and high values of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (Table 2),
208 which are evidence of the denitrification process. Fractionation of nitrogen and oxygen
209 was carried out in the sewage treatment plant during nitrogen fixation step that is
210 incorporated into the aquatic species Taboa (*Typha latifolia*) in constructed flooded
211 systems (wetland).

212 At the sampling point Fx-07, corresponding to the collection point located
213 downstream of the WWTP, the concentration of chloride is enriched relative to the other
214 tributaries of the catchment area, the concentration of N- NO_3^- is the highest in the
215 sample group and the composition isotopic $\delta^{15}\text{N}$ shows a signature compatible with
216 septic wastes. Besides the influence of the WWTP effluent, the tributary may be
217 receiving sewage intake without treatment, which explains the higher concentration of
218 N- NO_3^- , while $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ values are not as expressive.

219

220 **6. CONCLUSION**

221 Isotopic analyses of N and O were performed on the waters of the watershed of
222 the Faxinal dam, Municipality of Caxias do Sul, southern Brazil, to determine the
223 influence of agriculture and the effluent from the sewage treatment plant on the water,
224 which is the main source of domestic water supply to the local population. The isotopic
225 compositions $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ demonstrate that the excess of deuterium is between $-5.0 \leq d$

226 $\leq 13.5\text{‰}$, which shows similarity with the local global standard for meteoric water
227 ($+10\text{‰}$), with no contribution of ascending groundwater sources. The values of $\delta^{15}\text{N-}$
228 NO_3^- in the water of the tributaries are markedly lower than those found in the effluent
229 treatment plant (Fx-ETE), which has low concentrations of N-NO_3^- and high chloride
230 levels. On the other hand, the enrichment of chloride and N-NO_3^- registered at a point
231 downstream of the ETE sampling point (Fx-07), in relation to the waters of other
232 tributaries. is suggestive of contamination from septic wastes, as shown by the isotopic
233 signature of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$. In the other points corresponding to other tributaries, the $\delta^{18}\text{O-}$
234 $\text{NO}_3^-/\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ratio demonstrates the influence and contribution of synthetic
235 fertilizers.

236

237 **BIBLIOGRAPHIC REFERENCES**

238 BryantMason, A., Xu, J.Y., Altabet, M. 2012. Isotopic signature of nitrate in river
239 waters of the lower Mississippi and its distributary, the Atchafalaya. *Hydrological*
240 *processes*. Published online in Wiley Online Library. DOI: 10.1002/hyp.9420.

241

242 Chang, C.C.Y., Kendall, C., Silva, S.R., Battaglin, W.A., Campbell, D.H. 2002. Nitrate
243 stable isotopes: tools for determining nitrate sources among different land uses in the
244 Mississippi River Basin. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **59**(12):
245 1874-1885.

246

247 Cummings, T, F. Assessment of Nitrate Export in Agricultural Sub-Catchments of the
248 Grand River Watershed: An Isotope Approach. Thesis requirement for the degree of
249 Master in Science (Earth Sciences), Waterloo, Ontario, Canada, 2015.

250

251 Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468.

252

253 Deutsch, B., Mewes, M., Liskow, I., Voss, M. 2006. Quantification of diffuse nitrate
254 inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate.
255 *Organic Geochemistry* 37(10): 1333-1342.

256

257 Gehle, K. 2015. Case Studies in Environmental Medicine: Nitrate/Nitrite Toxicity.
258 *Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR.*
259 <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.html> (accessed March 15, 2016)

260

261 IAEA/WMO. 2001. Global network of isotopes in precipitation: *The GNIP database.*
262 <http://isohis.iaea.org> (accessed January 10, 2011).

263

264 Kendall, C., Elliott, E.M., and Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of
265 nitrogen to ecosystems, Chapter 12, In: Michener, R.H. and Lajtha, K. (Eds.) *Stable*
266 *Isotopes in Ecology and Environmental Science* (2007), 2nd edition, Blackwell
267 Publishing, 566pp.

268

269 McIlvin, M. R.; Altabet, M. A. 2005. Chemical conversion of nitrate and nitrite to
270 nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater.
271 *Analytical Chemistry* 77: 5589-5595.

272

273 Minet, E.; Coxon, C.E.; Goodhue, R.; Richards, K.G.; Kalin, R.M.; Meier-Augenstein,
274 W. Evaluating the utility of ^{15}N and ^{18}O isotope abundance analyses to identify nitrate
275 source: A soil zone study. *Water Research* 46 (2012) 3723-3736.

276

277 Roisenberg, A; Viero, A. P; O Vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio
278 Grande do Sul. In: Holz, M; De Ros, F; *Geologia do Rio Grande do Sul*. Ed – Porto
279 Alegre: CIGO/UFRGS Porto Alegre, 2000. 444p. il. CDU 55 (816.5).

280

281 Spoelstra, J., B.J. Kralt, R.J. Elgood. 2014. A chemical method for the conversion of
282 nitrate to nitrous oxide for isotopic analysis. *National Water Research Institute*, Report
283 Number 14-088. Environment Canada. 14 pp.

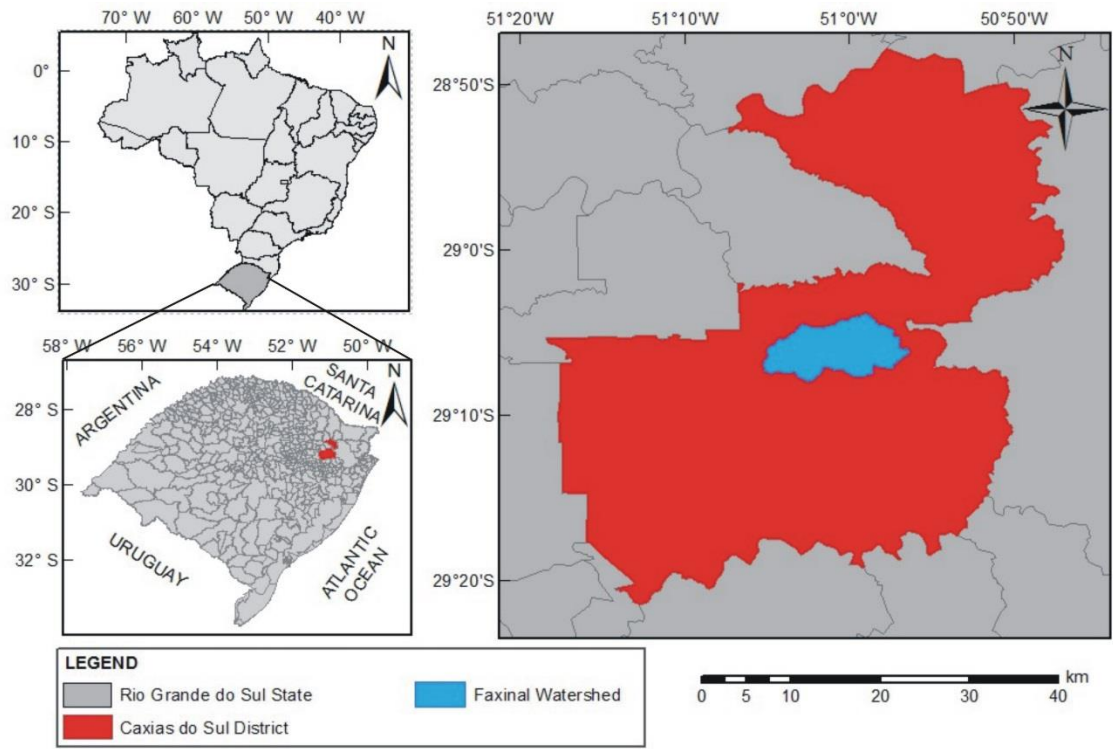
284

285 Streck, E. V., 2008. Solos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR.
286 2nd ed. 222p.

287

288 Wexler, S. K.; Hiscock, K. M.; Dennis, P. F.; Microbial and hydrological influences on
289 nitrate isotopic composition in an agricultural lowland catchment. *Journal of Hydrology*
290 468-469 (2012) 85-93.

291

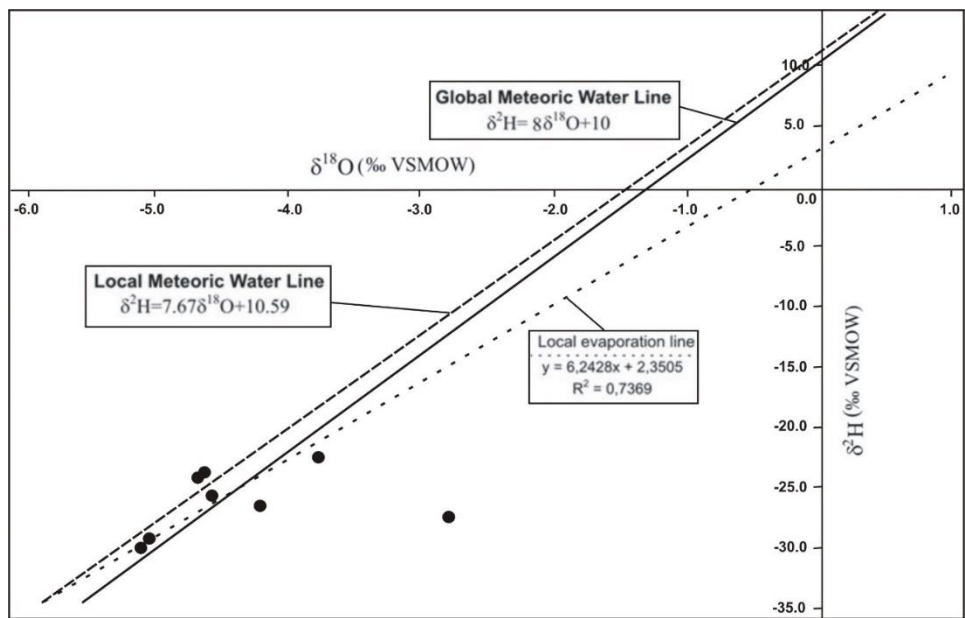


292

293 Figure 1. Location of Faxinal watershed and the city of Caxias do Sul. Datum SIRGAS

294 2000, zone 22J.

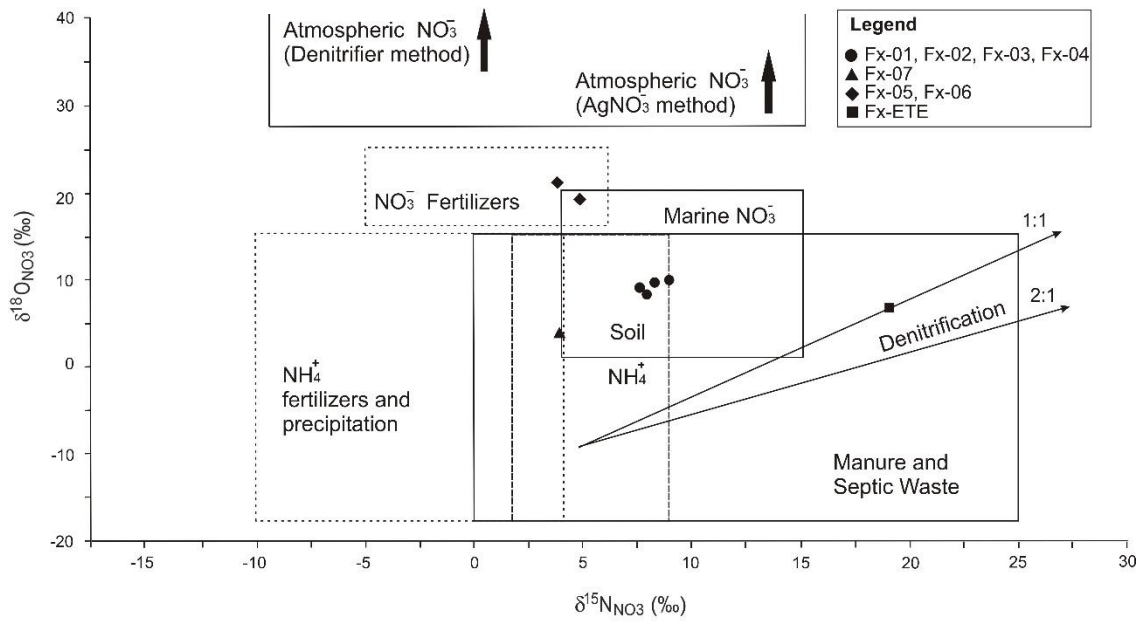
295



296

297 Figure 2. Distribution of $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ e $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ values in the study area.

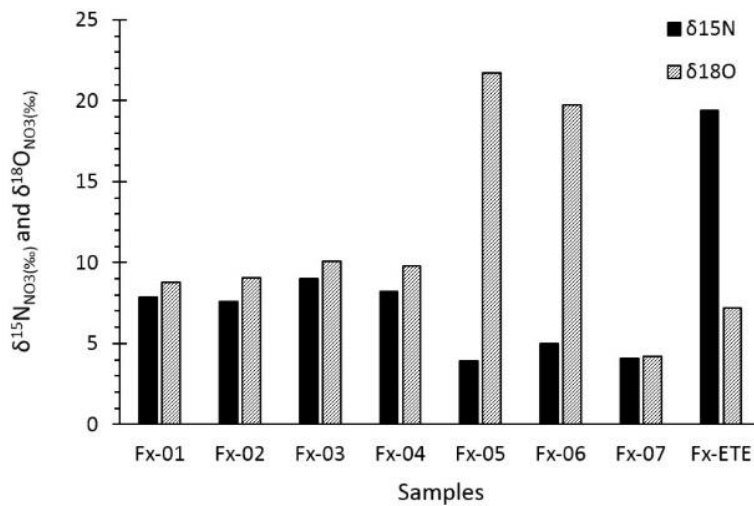
298



299

300 Figure 3. Values of the isotopic rates analyzed in this study, plotted on the graph of
 301 typical values $\delta^{15}\text{N}$ -nitrate and $\delta^{18}\text{O}$ -nitrate derived from various sources of nitrogen
 302 (Extracted and modified Kendall et al., 2007).

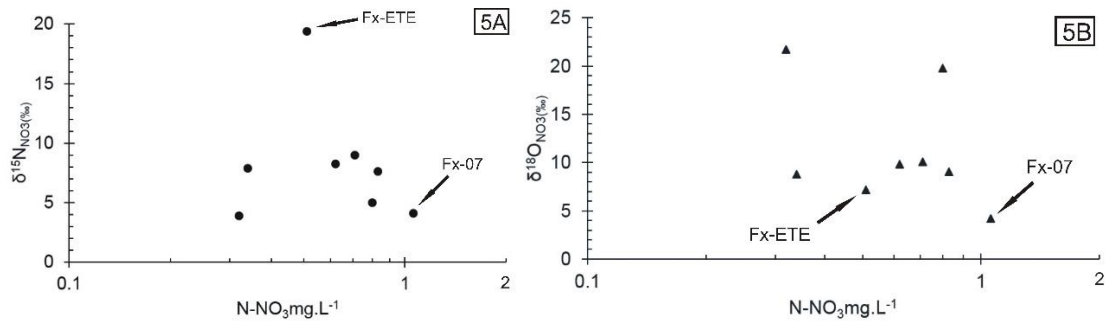
303



304

305 Figure 4. Behavior of values $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- .

306



307

308 Figure 5. Values of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ vs N-NO_3^- (mg.L^{-1}) and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ vs N-NO_3^- (mg.L^{-1}),
 309 samples collected in the final effluent of the WWTP and in the waters of tributaries of
 310 the Faxinal catchment.

311

312 Table 1. Location of sampling points (datum SIRGAS 2000, 22J Zone).

Point	Fx-01	Fx-02	Fx-03	Fx-04	Fx-05	Fx-06	Fx-07	Fx-Br
mE	497820	497085	496150	494433	493857	493585	493176	503160
mN	6782112	6781593	6781438	6780618	6780301	6780467	6781099	6783379

313

314 Table 2. Values of $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, N-NO_3^- and chloride identified in the Faxinal
 315 watershed, samples collected in the final effluent of the WWTP and the tributaries of
 316 water.

Point	$\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ (‰)	d-excess ^a	Cloreto (mg.L^{-1})	N-NO_3^- (mg.L^{-1})	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (‰)	$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}/\delta^{15}\text{N}$
Fx-01	-29.90	-5.13	11.1	3.85	0.34	7.9	8.8	1.1
Fx-02	-26.41	-4.23	7.4	4.55	0.83	7.6	9.1	1.2
Fx-03	-25.59	-4.60	11.2	4.9	0.71	9.0	10.1	1.1
Fx-04	-22.45	-3.79	7.9	4.55	0.62	8.2	9.8	1.2
Fx-05	-24.12	-4.71	13.5	4.2	0.32	3.9	21.7	5.5
Fx-06	-23.71	-4.65	13.5	4.9	0.8	5.0	19.8	3.9
Fx-07	-27.41	-2.80	-5.0	6.3	1.06	4.1	4.2	1.0
Fx-Br	-29.12	-5.07	11.4	3.5	<DL	<DL	<DL	-----
Fx-ETE	-----	-----	-----	49.7	0.51	19.4	7.2	0.4

317

< DL (Detection Limit), ^a d-excess = $\delta\text{D} - 8(\delta^{18}\text{O})$ (Dansgaard, 1964).