



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA
II CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM GESTÃO HÍDRICA E AMBIENTAL**

OLAVO BILAC QUARESMA DE OLIVEIRA FILHO

**O USO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS E RADIOGÊNICOS NA
IDENTIFICAÇÃO E DATAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS,
AUXILIANDO A GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS**

**BELÉM
2009**

OLAVO BILAC QUARESMA DE OLIVEIRA FILHO

**O USO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS E RADIOGÊNICOS NA
IDENTIFICAÇÃO E DATAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS,
AUXILIANDO A GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS**

Monografia apresentada à Faculdade de Geologia da Universidade Federal do Pará-UFPA, como requisito parcial para obtenção do Título de Especialista em Gestão Hídrica e Ambiental – “Vertente Hídrica”.

Orientador: Prof. José Augusto Martins Corrêa

BELÉM
2010

OLAVO BILAC QUARESMA DE OLIVEIRA FILHO

**O USO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS E RADIOGÊNICOS NA
IDENTIFICAÇÃO E DATAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS,
AUXILIANDO A GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS**

Monografia apresentada à Faculdade de Geologia da Universidade Federal do Pará-UFPA, como requisito parcial para obtenção do Título de Especialista em Gestão Hídrica e Ambiental – “Vertente Hídrica”.

Data de aprovação: 05/05/2010

Conceito: EXCELENTE

Banca Examinadora:

Profº. José Augusto Martins Corrêa – Orientador
Doutor em Geoquímica
Universidade Friedrich Alexander

Profº. Antonio Carlos Felice Nicola Saverio Tancredi – 2º Membro
Doutor em Geologia e Geoquímica
Universidade Federal do Pará

Profª. Rosemery da Silva Nascimento – 3º Membro
Doutora em Geociências
Universidade Estadual de Campinas

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e mentor, professor Dr. José Augusto Martins Corrêa, por sua dedicação e interesse.

À Universidade Federal do Pará, pela oportunidade de estudo e formação profissional.

Aos meus pais, pela sabedoria, compreensão e auxílio em todos os momentos importantes da minha vida.

A todas as pessoas que direta e indiretamente tenham contribuído neste longo caminho, desde o meu Tutor do Curso de Especialização (Profº. Pina) até as pessoas de apoio da Secretaria (Laís) que sempre me ajudaram e permitiram a chegada tranquila e consciente até este momento.

SUMÁRIO

	RESUMO.....	11
	ABSTRACT.....	12
1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVO.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	HISTÓRICO SOBRE ISÓTOPOS AMBIENTAIS NO BRASIL.....	17
3.2	HISTÓRICO SOBRE ISÓTOPOS AMBIENTAIS NA AMAZÔNIA.....	19
4	OS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE HIDRÔGENIO E OXIGÊNIO.....	23
4.1	EFEITO DA TEMPERATURA.....	26
4.2	EFEITO DA QUANTIDADE.....	28
4.3	EFEITO CONTINENTAL.....	29
4.4	EFEITO DA ALTITUDE.....	29
4.5	A NECESSIDADE DE MULTIAMOSTRAGEM.....	30
4.6	TRAÇAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS COM DEUTÉRIO E ^{18}O : ESTUDOS LOCAIS.....	31
4.7	TRAÇAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS COM DEUTÉRIO E ^{18}O : UM ESTUDO REGIONAL.....	35
5	DATAÇÃO USANDO TRÍCIO.....	38
5.1	PRODUÇÃO NATURAL DE TRÍCIO.....	39
5.2	ENTRADAS SINTÉTICAS DE TRÍCIO.....	39
5.3	TRÍCIO COMO INDICADOR DE CURTO-PRAZO DE IDADE.....	42
5.4	TRÍCIO APLICADO EM PERFIS DE SOLOS APLICADO PARA ESTIMAR A VELOCIDADE DE INFILTRAÇÃO.....	42
5.5	PERFIL DE SOLO VISTO EM FLUXO DE ÁGUA EM CONDUTOS.....	44
5.6	TRÍCIO APLICADO PARA IDENTIFICAR FLUXO EM CONDUTOS.....	44
5.7	RESTRIÇÕES AOS MÉTODOS DE DATAÇÃO DE TRÍCIO.....	44
5.8	MÉTODOS DE DATAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR TRÍCIO – ^3He	45
6	ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO.....	47
6.1	OS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	48
7	DATAÇÃO POR CARBONO RADIOATIVO.....	49
7.1	O MÉTODO DE DATAÇÃO CARBONO-14.....	50
7.1.1	Datação da Água Subterrânea.....	53
7.1.1.1	Modelo de Vogel.....	55
7.1.1.2	Modelo de Tamers.....	55
7.1.1.3	Modelo de Ingerson & Pearson.....	56
8	METODOLOGIA.....	58
8.1	COLETA.....	58
8.2	PREPARAÇÃO.....	58
8.2.1	Determinação de Oxigênio-18.....	58
8.2.2	Determinação do Deutério.....	59
8.2.3	Unidades de Medida Para Oxigênio e Deutério.....	59
8.2.4	Determinação de Carbono.....	60
8.2.5	Preparação e Análise de Trício.....	60
8.3	ANÁLISE.....	61
8.3.1	Análise por Espectrômetro de Massa.....	61
9	ESTUDOS DE CASOS.....	63
9.1	ESTUDO DE CASO DE SÃO LUÍS – MA.....	63

9.1.1	A área.....	63
9.1.2	Principais Aquíferos.....	64
9.1.3	Discussão dos Resultados.....	64
9.1.4	Conclusões.....	68
9.2	ESTUDO DE CASO DA REGIÃO DO MARAJÓ.....	68
9.2.1	A área.....	69
9.2.2	Discussão dos Resultados.....	70
9.2.3	Conclusões.....	71
10	A INSERÇÃO DA FERRAMENTA ISOTÓPICA NA GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS.....	72
10.1	PLANEJAMENTO E GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS.....	72
10.2	EXEMPLO DE GESTÃO HÍDRICA UTILIZANDO COMO FERRAMENTA A GEOQUÍMICA ISOTÓPICA.....	74
10.2.1	A área.....	75
10.2.2	Metodologia.....	76
10.2.3	Ações de Mobilização Social.....	77
10.2.3.1	Procedimentos.....	77
10.2.3.2	Diretrizes.....	77
10.2.3.3	Ações.....	78
10.2.4	Plano de gestão participativa dos aquíferos.....	79
10.3	A GEOQUÍMICA ISOTÓPICA COMO FERRAMENTA NO AUXÍLIO DA GESTÃO DE AQUÍFEROS: CONSIDERAÇÕES COMPLEMENTARES.....	79
11	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
	REFERÊNCIAS.....	83

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 Relação entre valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD de amostras de água de chuva coletadas ao redor do mundo de 1978 a 2001 pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA).....25
- Figura 2 Efeito da Temperatura. Correlação entre valores anuais de $\delta^{18}\text{O}$ observados em precipitação e a temperatura anual de ar local, de diversas latitudes mundiais; Gelo Polar (círculos e triângulos; figuras em parênteses indicam a espessura total em cm); precipitação continental (•) e precipitação de ilha (+).....27
- Figura 3 Efeito de Quantidade. Chuvas mensais e valores de $\delta^{18}\text{O}$ do nordeste Brasileiro plotados em função de datas de amostragem. As curvas são imagens refletidas, revelando baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$ em meses de maiores chuvas.....28
- Figura 4 Isolinhas de δD para Europa, baseado em 300 amostras de águas subterrâneas. Uma tendência de composição isotópica leve é vista como em função da distância do oceano, refletindo o efeito continental na precipitação.....29
- Figura 5 Valores de $\delta^{18}\text{O}$ em amostras pesadas de precipitação de diferentes altitudes em Nicarágua. As linhas para 1969 (A) e para 1970 (B) são bastante paralelas, a média (linha C) revela uma média de efeito de altitude com o gradiente de $-0.26 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}/100\text{m}$30
- Figura 6 Composição Isotópica de Águas Termais (°) e rios adjacentes (•) na África do Sul. As linhas conectam fontes termais com os rios próximos. Nota-se que as fontes de águas são significativamente mais leves que os rios próximos, indicando que não (ou insignificante) houve misturas ocorreram.....31
- Figura 7 Valores de Cloro e $\delta^{18}\text{O}$ em repetidas amostras coletadas do Rio Pajeu, nordeste do Brasil. Uma correlação geral é vista, revelando o papel da evaporação, mais importante durante Julho (aumento em temperaturas ambiente e baixo fluxo do rio).....33
- Figura 8 Composição Isotópica e salinidade (resíduo seco) em poços rasos no Sul da planície salgada Chott-el-Honda, Argélia. A evaporação é evidente.....33
- Figura 9 Composição Isotópica de águas subterrâneas no sul de Chott-el-Honda, Argélia. As águas subterrâneas rasas estão situadas sobre uma linha de evaporação, e o grau de enriquecimento de isótopos pesados concorda com a salinidade.....34
- Figura 10 Cloro e composição isotópica em poços costeiros, Hermosillo, Golfo da Califórnia. A percentagem de infiltração da água do mar pode ser calculada para cada poço. Uma linha de mistura é vista, sua curvatura sendo causada pelo uso de um eixo logaritmo de Cloro.....34
- Figura 11 Mapa Geral da área de estudo no Vale de Sperkhios, Grécia. As altitudes de recarga (H) foram calculadas a partir dos dados de Deutério e ^{18}O36

Figura 12	Dados Isotópicos de poços artesianos e fontes no Vale de Sperkhios. Três grupos de poços, ou províncias isotópicas, foram reconhecidos. Uma linha meteórica local, $\delta D = 7\delta^{18}O + 6$, foi estabelecida de dados de nascente.....	36
Figura 13	Composição Isotópica e altitudes de recarga de fontes no Vale de Sperkhios, na figura a unidade “TU” significa “Tritium Unit”, isto é, “Unidade de Trício”	37
Figura 14	Composição Isotópica e cloro de fontes quentes na Bahia de Maliakos. Valores estão situados sobre a linha de mistura com a água do mar, provando que a última citada está misturada em fontes minerais.....	37
Figura 15	Curva de Decaimento Radioativo do Trício. Após 12,3 anos 50% da concentração inicial é perdida; após 24,6 anos 25% é perdido, etc.....	38
Figura 16	Rede de Estações Meteorológicas coletoras de amostras de precipitação para medidas de trício, hidrogênio e oxigênios estáveis, coordenados pela Agência Internacional de Energia Atômica, Viena.....	40
Figura 17	Concentrações Mensais de Trício na chuva em estações representativas. Picos de Verão indicaram que a bomba de trício foi armazenada em partes altas da atmosfera e deslocada na primavera dentro da baixa atmosfera.....	41
Figura 18	Picos de verão e inverno baixos de trício observados na precipitação na Suécia...	42
Figura 19	Trício no perfil de solo de Transvaal, África do Sul, e em precipitação em Pretoria. A identificação de 1958, 1962 e 1964 frentes de umidade é discutida no texto, ao longo com aplicações para calcular a percentagem de recarga.....	43
Figura 20	Curva de Decaimento de ^{14}C (meia-vida de 5730 anos).....	49
Figura 21	Mapa de Localização da Área e dos poços amostrados.....	64
Figura 22	(a) $\delta^{18}O$ dos poços amostrados nos períodos chuvoso e seco; (b) δ^2H versus $\delta^{18}O$	66
Figura 23	Mapa de Localização da Área e dos Poços Amostrados.....	69
Figura 24	Relação δ^2D x $\delta^{18}O$ para a água subterrânea em Santa Cruz do Arari captada a 80 m de profundidade, e fazenda paraíso, captada a 5 m de profundidade.....	70
Figura 25	Variação Sazonal de δ^2D x $\delta^{18}O$ na Água Pluvial em Cachoeira do Arari e na Água Subterrânea em dois poços escavados próximos.....	71
Figura 26	Fases do processo de gestão.....	73
Figura 27	Área de Monitoramento Quantitativo e Qualitativo.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Listagem histórica simplificada dos principais estudos hidrológicos no Brasil que fizeram uso de isótopos ambientais.....	21
Tabela 2	Médias Isotopicamente deduzidas de altitudes de recarga para grupos de poços artesianos no Vale de Sperkhios.....	35
Tabela 3	Padrões Utilizados.....	47
Tabela 4	Resultados das análises químicas da coleta no período chuvoso: poços amostrados, localização, profundidade, e análises isotópicas.....	65
Tabela 5	Resultados das análises químicas da coleta no período seco: poços amostrados, localização, profundidade, e análises isotópicas.....	66
Tabela 6	Valores de oxigênio-18, deutério e excesso de deutério (d).....	67

LISTA DE ACRÔNIMOS

ANA	Agência Nacional de Águas
AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
CID	Carbono Orgânico Dissolvido
COGERH	Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos
CONERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
DPM	Precipitação Direta
GAMA	Gerência Adjunta de Meio Ambiente
GEM	Método de Evolução Gasosa
GMWL	Global Meteoric Water Line
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IDESP	Instituto do Desenvolvimento Econômico Social do Pará
IMCA	Instituto Municipal de Controle Ambiental
PDB	Carbonato padrão derivado da belemnite americana da formação Pee Dee da Carolina do Sul
SIGERH	Sistema Integrado de Gestão de Recursos Hídricos
SMOW	Standard Mean Ocean Water
SRH	Secretaria de Recursos Hídricos
SUDENE	Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste
TU	Tritium Unit

RESUMO

O presente trabalho procura mostrar os preceitos, fundamentos e características essenciais do uso de isótopos estáveis e radiogênicos na identificação e datação de águas subterrâneas, iniciando-se com os estudos sobre isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio e efeitos que os atinge, estudos de águas subterrâneas em escala local e regional a partir dos aludidos isótopos. É abordada a datação de águas subterrâneas usando trício, desde questões quanto a sua formação (natural e antrópica), destaca-se também, o seu uso para estimar velocidades de fluxo da água no meio subterrâneo. O uso do elemento Carbono em estudo de águas subterrâneas é tratado no trabalho, tanto pela sua relação direta na composição dos seres vivos e para datação dessas águas (Carbono Radioativo) com métodos que buscam a precisão maior no cálculo do tempo das águas subterrâneas. Na parte final do trabalho, são tratados outros tópicos como a metodologia para o estudo destes isótopos e estudos de casos que mostram o potencial da ferramenta isotópica. Finalmente, o estudo busca relacionar a geoquímica isotópica como ferramenta auxiliar a gestão hídrica configurando importante parâmetro para tomada de decisão pelos órgãos competentes.

Palavras-chave: Isótopos. Gestão Hídrica. Águas Subterrâneas. Hidrogênio. Oxigênio. Carbono. Datação.

ABSTRACT

This work aims to show the rules, fundamentals and essential features of the use of stable and radiogenic isotopes in the identification and dating of groundwater, starting with studies of stable isotopes from hydrogen and oxygen and effects that reaches them, studies of water groundwater in local and regional level from alluded isotopes. This involves dating of groundwater using tritium, since questions about its formation (natural and anthropogenic), also stands out, its use to estimate flow velocities of water in the underground. The use of elemental carbon in a study of groundwater is treated at work, both its direct relationship in the composition of living and dating of groundwater (radiocarbon) with methods that seek greater precision in the calculation of the period of groundwater. At the end of the work, other topics are treated as the methodology for the study of these isotopes and case studies that show the potential of isotopic tool. Finally, the study seeks to relate the isotope geochemistry as a tool to assist water management setting important parameter for decision making by the relevant authorities.

Keywords: Isotopes. Water Management. Groundwater. Hydrogen. Oxygen. Carbon. Dating.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de isótopos de H (Hidrogênio), O (Oxigênio) e C (Carbono), comumente denominados “isótopos ambientais”, teve início desde a metade do século XX, com trabalhos pioneiros de Urey e colaboradores na década de 50 (Clark & Fritz, 1997). Segundo Silveira & Silva (2002), o emprego do termo “isótopos ambientais” reside no fato desses elementos serem encontrados no meio ambiente em quantidades que possibilitam o seu uso como traçadores ou marcadores cronológicos. São, portanto, nos tempos atuais, importante ferramenta no meio hidrogeológico (Fritz & Fontes, 1980). Em estudos hidrogeológicos, os isótopos ambientais são utilizados para três finalidades básicas: a) traçadores de águas superficiais e subterrâneas; b) em estudos de proveniência e recarga e c) idade de água em aquífero (Clark & Fritz, 1997).

Segundo Costa (1990), a avaliação de recursos hídricos subterrâneos pode ser realizada por diversas técnicas e métodos. Entre eles há os métodos isotópicos e radioativos. Para a hidrologia e hidrogeologia os isótopos considerados de maior interesse são: o Oxigênio 18, Deutério e Carbono 13, que são estáveis e o Carbono 14 e o Trício que são radioativos. O estudo de águas subterrâneas, por esta metodologia, tem se mostrado muito eficaz para estabelecer a direção de fluxo, e indicar a existência ou não, de conexão entre os aquíferos superficiais e subjacentes.

Segundo Silveira & Silva (2002), classicamente, os padrões de fluxo são determinados a partir de pontos onde se mede o nível piezométrico da água e as transmissividades são estimadas a partir de ensaios de bombeamento, sem que se tenha evidência direta do tipo, origem e idades da água. Desta forma, a utilização de isótopos ajuda parcialmente a preencher esta lacuna. Os isótopos de H, O e C são especialmente indicados, principalmente os de H e O, que são excelentes traçadores, pois também são constituintes das moléculas de água. No Brasil, os isótopos ambientais não têm sido explorados de forma intensa, principalmente pela falta de laboratórios especializados na área, e, pela falta de especialização técnica.

Os isótopos de um elemento químico se caracterizam pelo mesmo número de atômico, porém com o número de massa diferente. Isto ocorre pela variação do número de nêutrons dos elementos e modifica o comportamento de determinado elemento e um

determinado isótopo. A modificação da composição isotópica de um elemento em um sistema denomina-se “fracionamento isotópico”. Quanto maiores as diferenças de massa entre eles, maior será o fracionamento.

Segundo Clark & Fritz (1997) o fracionamento pode ocorrer por mudança de fase ou estado, diferença na taxa de reação química e diferença na velocidade de difusão molecular. Na natureza, além dos isótopos estáveis, existem isótopos radioativos, isto é, aqueles que sofrem desintegração por emissão de radioatividade durante a escala temporal.

As águas subterrâneas estão intimamente relacionadas com as chuvas de recarga ou outras fontes, daí se esperar uma semelhança nos seus conteúdos em isótopos estáveis. Contudo, nem sempre é isto que ocorre, segundo Gat (1971), diversos fatores como misturas de águas de diferentes origens e épocas, seriam os responsáveis por esses espalhamentos. Assim, um procedimento usual para estudá-la, do ponto de vista isotópico, é através da comparação dos seus conteúdos isotópicos como os da precipitação do local ou nas vizinhanças dele.

Segundo Costa (1990), com os isótopos radioativos pode-se determinar a idade de uma amostra de material ou substância, através da lei de decaimento radioativo. Dos isótopos conhecidos, o carbono 14, é bastante utilizado para este fim, assim como o Trício. O carbono 14 é um produto da radiação cósmica e depois de formado é oxidado e misturado com as moléculas do CO₂ atmosférico para ser posteriormente distribuído nos diversos reservatórios terrestres.

Silveira & Silva (2002) destacam que nem todos os isótopos ocorrem na natureza em proporções significativas ou mensuráveis. Dentre os isótopos radioativos, por exemplo, existem isótopos que são obtíveis apenas de forma artificial, em laboratório. Fritz & Fontes (1980) destacam que estes são os elementos mais importantes nos sistemas biológicos e participam na maioria das reações de interesse hidrogeoquímico. Outros isótopos como o ³⁶Cl e Gases Nobres tem sido utilizados, porém em finalidades específicas devido as suas respectivas especificidades.

A metodologia isotópica, combinando isótopos estáveis com a datação de águas subterrâneas, permite estimar o regime de precipitação da região em diferentes épocas, ajudando a conhecer, não só a sua evolução climática, mas também os processos e períodos de recarga, armazenamento, descarga e o modelo estrutural dos seus aquíferos. Estas

informações são muito valiosas para auxiliar na utilização dos recursos hídricos, e com isso fundamental para a gestão desses recursos.

2 OBJETIVO

Apresentar uma revisão bibliográfica, sobre o uso de isótopos estáveis e radiogênicos na identificação e datação de águas subterrâneas, auxiliando a Gestão de Recursos Hídricos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO SOBRE ISÓTOPOS AMBIENTAIS NO BRASIL

Nos estudos da hidrologia brasileira, os isótopos comumente utilizados são ^{18}O , ^2H e ^3H . Estes elementos são os constituintes principais da água (hidrogênio e oxigênio) e por isso o comportamento deles é muito próximo ao da água, funcionando como excelente traçadores ("traçador ideal"). Especificamente para o ^3H , a medição da sua radioatividade (meia-vida / $\lambda=12,43$ anos) é um indicativo da idade das águas.

Porém, o uso do ^3H e secundariamente ^2H no hemisfério sul é limitado, porque o aumento da concentração deles na atmosfera está relacionado ao resíduo das bombas nucleares das décadas de 50 e 60. Como estas bombas foram detonadas principalmente no hemisfério norte, a abundância destes isótopos no hemisfério sul é pequena, dificultando assim os seus estudos (Gat & Gonfiantini, 1981). Os demais isótopos têm utilização limitada em função da baixa abundância isotópica, dificuldade de mensuração e/ou meia-vida (λ) não apropriada (muito curta ou muito longa) como no caso do ^{36}Cl ($\lambda=301.000$ anos).

No caso do ^{14}C ($\lambda=5730$ anos) a recomendação é ser utilizado para regiões de recarga muito antiga. É, portanto, uma ferramenta interessante para uso em estudos isotópicos, devido o seu longo tempo de meia-vida.

Os primeiros estudos com isótopos ambientais no Brasil datam do final da década de 60, início da década de 70 e tiveram como alvos principais o Nordeste brasileiro, a Amazônia e posteriormente a região sudeste.

O Nordeste brasileiro engloba 10 estados em um total 1.606.000 Km^2 sendo que mais da metade desta área está incluída no "Polígono das Secas". Essa região é caracterizada por clima semi-árido, baixa precipitação (valores mínimos podem chegar a 250 mm/ano), altas taxas de evapotranspiração, escassez de recursos hídricos, solos com baixa capacidade de infiltração e água subterrânea com alto conteúdo de sais (350-25.000 ppm de sólidos total dissolvidos). Segundo Silveira & Silva (2002) os estudos isotópicos da água subterrânea na região Nordeste do Brasil iniciaram com a preocupação de caracterizar e compreender os mecanismos de recarga dos principais aquíferos da região para fins de abastecimento.

A motivação do estudo isotópico na Região Nordeste se deu pelo problema de seca e gestão hídrica, e os projetos foram apoiados pela Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE). Inicialmente tinham como objetivos o conhecimento da origem e dos mecanismos de recarga dos aquíferos, a causa da salinização, o tempo de trânsito e a datação destes aquíferos (Gat *et al.*, 1968; Ferreira *et al.*, 1969; Campos, 1971; Prado & Bedmar, 1976; Salati *et al.*, 1979a). No fim da década de 80 os estudos no Nordeste foram retomados e atualmente têm o enfoque de caracterização dos aquíferos locais.

No sudeste do Brasil, os estudos isotópicos na hidrogeologia iniciaram-se na década de 80, principalmente em São Paulo, onde o uso de águas subterrâneas no abastecimento estimulou a caracterização isotópica de grandes aquíferos, como o Guarani (Silva *et al.*, 1985; 1986; Kimmelman *et al.*, 1986, 1988, 1989). Estudos hidrogeológicos recentes com isótopos estão principalmente concentrados nos aquíferos de São Paulo e do Nordeste.

O sistema aquífero Guarani é considerado o maior manancial de água doce subterrânea transfronteiriço do mundo. Está localizado na região centro-leste da América do Sul, e ocupa uma área de 1,2 milhões de Km², estendendo-se pelo Brasil (840.000 Km²), Paraguai (58.500 Km²), Uruguai (58.500 Km²) e Argentina (255.000 Km²). Sua maior ocorrência se dá em território brasileiro (dois terços da área total), abrangendo os Estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

No sistema aquífero Guarani, destacam-se investigações de isótopos de O e H, que possibilitaram interpretações paleoclimáticas dos últimos 35.000 anos.

No sistema aquífero Guarani, diversos aquíferos são englobados, como aquífero Botucatu (Formação Botucatu), o qual é importante na bacia do Paraná. A sua extensão (818.000 Km² no Brasil) e o seu uso, principalmente em São Paulo, no abastecimento, justificaram vários trabalhos de caracterização hidrogeológica. Na região também se destacam os aquíferos do Grupo Tubarão (Formação Tatuí e Formação Itararé) que também foram alvo de estudos isotópicos.

3.2 HISTÓRICO SOBRE ISÓTOPOS AMBIENTAIS NA AMAZÔNIA

A bacia Amazônica tem 6.000.000 Km², possui uma taxa precipitação entre 2.000 e 4.200 mm por ano (Salati *et al.*, 1979b). Nesta região, os trabalhos de caracterização hidrogeológica com isótopos são ainda incipientes e muitas vezes associados ou derivados de trabalhos de composição isotópica dos principais rios (Reis *et al.*, 1977; Leopoldo *et al.*, 1982).

Os estudos na Amazônia tiveram início com o objetivo de calcular vazões dos rios Negro e Solimões e estimar contribuição de afluentes para o rio Amazonas através do método da distância de boa mescla (Matsui *et al.*, 1972). Os isótopos utilizados foram D (Deutério) e ¹⁸O (Oxigênio), que agiram como traçadores no rio. Paralelamente a esta linha de pesquisa, a caracterização da composição isotópica da chuva foi impulsionada pela necessidade de elaboração das características isotópicas da água meteórica local. Neste contexto, foram desenvolvidos vários trabalhos de calibração, mensuração e discussão do fracionamento isotópico da chuva, principalmente na Amazônia (Dall'Olio *et al.*, 1979; Salati *et al.*, 1979b; Matsui *et al.*, 1983) e também mais gerais (Gonfiantini, 1985).

O conhecimento das características isotópicas da água meteórica nas chuvas na Amazônia demonstrou que era condicionada, em parte, pelos processos de evapotranspiração da floresta (Salati *et al.*, 1979b; Matsui *et al.*, 1983) e estimulou estudos de detalhe destes processos (Leopoldo *et al.*, 1980, 1984).

Com a compreensão da composição isotópica da chuva e do papel da evapotranspiração na Amazônia, os estudos evoluíram para a caracterização do ciclo hidrológico, incluindo águas subterrâneas e expandindo a caracterização das águas superficiais.

Na ilha de Marajó, com base na caracterização isotópica da água da chuva, de poço, de rios e do mar foi sugerido que as águas do Amazonas (isotopicamente mais leves que as do mar e do rio Tocantins) têm influência até o sul da ilha. Além disso, em toda a orla da ilha a relação $\delta D \times \delta^{18}O$ para as águas está sobre a reta de água meteórica, não evidenciando grande contribuição da água marinha. No interior da ilha a evaporação é um processo relevante (Tancredi, 1976).

Segundo Silveira & Silva (2002), em uma pequena bacia de drenagem na floresta a reta obtida para os valores de ^{18}O e D na água da chuva, precipitação interna e água do solo indicaram que não ocorre um fracionamento significativo entre estes processos. O empobrecimento da água do igarapé foi relacionado à mistura de água da chuva (mais enriquecida em isótopos pesados) com água com tempo de residência maior no solo (mais empobrecida em isótopos pesados) (Leopoldo *et al.*, 1982). Este trabalho foi um dos pioneiros na caracterização isotópica de várias etapas do ciclo hidrológico como um indicativo dos processos de transporte da água no solo até o rio.

Ainda, segundo Silveira & Silva (2002), nessa linha, destacam-se os trabalhos pioneiros realizados pelo IDESP – Instituto de Desenvolvimento Econômico, Social e Ambiental do Pará (Tancredi, 1976; Reis *et al.*, 1977), na ilha do Marajó que visava caracterizar a influência das águas oceânicas e continentais na ilha; Matsui *et al.* (1980) em um primeiro levantamento de escala nacional de caracterização de “D” em várias águas superficiais e subterrâneas; Leopoldo *et al.* (1982) correlacionaram a composição isotópica da chuva, do solo e do igarapé em uma bacia de drenagem da floresta amazônica e Mortatti *et al.* (1987) que expandiu os trabalhos de Matsui *et al.* (1972) analisando a contribuição de vários rios tributários para o rio Solimões/Amazonas, o efeito da sazonalidade e da vazão na concentração de ^{18}O .

Tabela 1 – Listagem histórica simplificada dos principais estudos hidrológicos no Brasil que fizeram uso de isótopos ambientais.

(Continua)

Publicação	Área de Estudo	Objetivo do Estudo	Isótopos Utilizados
Gat et al. (1968)	Nordeste	Discussão teórica da aplicação da técnica de isótopos para os aquíferos do Nordeste	Os resultados referentes às amostras coletadas não foram publicados
Ferreira et al. (1969)	Bacia Potiguar – (região Nordeste)	Origem da água subterrânea	^2H e ^{18}O
Campos (1971)	Região Nordeste	Levantamento preliminar dos teores de Trício nas águas superficiais, subterrâneas e de chuva	^3H
Matsui et al. (1972)	Amazônia	Cálculo de vazão do rio	^2H e ^{18}O
Tancredi (1976)	Marajó	Mapear a área de influência do Rio Amazonas na baía do Marajó	^2H e ^{18}O
Prado & Bedmar (1976)	Bacia do Maranhão (região Nordeste)	Caracterização hidrogeológica	^3H , ^2H e ^{18}O
Reis et al. (1977)	Marajó	Mapear a área de influência do Rio Amazonas na baía do Marajó	^2H e ^{18}O
Dall'Olio et al. (1979)	Amazônia	Origem do vapor de d'água responsável pelas chuvas na região	^{18}O
Salati et al (1979a)	Região Nordeste	Caracterização hidrogeológica	^3H , ^2H , ^{18}O e ^{14}C
Salati et al. (1979b)	Amazônia	Origem do vapor de d'água responsável pelas chuvas na região	^2H e ^{18}O
Leopoldo et al. (1980)	Laboratório	Evapotranspiração	^2H e ^{18}O
Matsui et al. (1980)	Brasil	Caracterização de águas superficiais e subterrâneas para a escolha de uma fonte para a produção de “água pesada” (enriquecida em Deutério)	^2H
Leopoldo et al. (1982)	Área experimental na Amazônia	Relação entre a composição isotópica da chuva e o fracionamento isotópico dado pela floresta e pelo solo	^2H e ^{18}O

Tabela 1 – Listagem histórica simplificada dos principais estudos hidrológicos no Brasil que fizeram uso de isótopos ambientais.

(Conclusão)

Publicação	Área de Estudo	Objetivo do Estudo	Isótopos Utilizados
Matsui et al. (1983)	Amazônia	Caracterização isotópica espacial e temporal da chuva e do vapor d'água	^2H e ^{18}O
Leopoldo et al. (1984)	Laboratório	Estudo teórico da evapotranspiração	^2H e ^{18}O
Gonfiantini (1985)	Regiões tropicais do mundo	Correlação entre os valores isotópicos da chuva e a circulação atmosférica	^2H e ^{18}O
Silva et al. (1985)	Aqüífero Botucatu (bacia do Paraná)	Caracterização hidrogeológica e hidrogeoquímica	^3H , ^2H , ^{18}O , ^{13}C e ^{14}C
Kimmelman et al. (1986)	Aqüífero Botucatu (bacia do Paraná)	Caracterização hidrogeológica e hidrogeoquímica	^3H , ^2H , ^{18}O , ^{13}C e ^{14}C
Mortatti et al. (1987)	Amazônia	Analisar o comportamento espacial e sazonal do ^{18}O em rio	^{18}O
Kimmelman et al. (1987)	Águas de São Pedro – São Paulo	Caracterização hidrogeológica e hidrogeoquímica	^2H e ^{18}O
Kimmelman et al. (1988)	Aqüífero Botucatu (bacia do Paraná)	Caracterização hidrogeológica e hidrogeoquímica	^3H , ^2H , ^{18}O , ^{14}C
Kimmelman et al. (1989)	Aqüífero Botucatu (bacia do Paraná)	Caracterização hidrogeológica e hidrogeoquímica	^3H , ^2H , ^{18}O , ^{13}C e ^{14}C
Frischkorn et al. (1989)	Ceará	Caracterização hidrogeológica	^3H , ^{18}O e ^{14}C
Santiago et al. (1990)	Ceará	Caracterização hidrogeológica	^3H e ^{14}C
Silva et al. (1996)	Ceará	Caracterização hidrogeológica	^{14}C
Batista et al. (1998)	Piauí	Caracterização hidrogeológica	^2H e ^{18}O
Carneiro et al. (1998)	Piauí	Caracterização hidrogeológica	^2H e ^{18}O
Costa Filho et al. (1998)	Recife	Origem da salinidade da água subterrânea	^2H e ^{18}O
Pereira et al. (2004)	Maranhão (região Nordeste)	Caracterização hidrogeológica e hidrogeoquímica	^2H e ^{18}O

Fonte: Silveira & Silva (2002)

4 OS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE HIDRÔGENIO E OXIGÊNIO

De acordo com Gat (1971), o termo “*isótopos*” foi introduzido por Soddy (1913) para núclídeos que ocupavam a mesma posição na tabela periódica, mas que se diferenciavam nas propriedades nucleares. Isótopos são definidos como variações de um dado elemento, diferindo pelo número de nêutrons.

As moléculas de água são compostas de hidrogênio e oxigênio, ela ocorre com diferentes combinações isotópicas na suas moléculas. Segundo Gat (1971) as possíveis espécies isotópicas estáveis na água são H_2^{16}O , HD^{16}O , D_2^{16}O , H_2^{17}O , HD^{17}O , D_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{18}O e D_2^{18}O . Leia-se “H” como hidrogênio, “D” para Deutério, “O” para oxigênio.

No entanto, as moléculas de maior interesse para hidroquímica são H_2^{16}O (comum), HD^{16}O (raro), e H_2^{18}O (raro). As moléculas de água podem ser divididas em moléculas leves (H_2^{16}O) e moléculas de água pesada (HD^{16}O e H_2^{18}O).

Geralmente, os isótopos estáveis da molécula de água utilizados em estudos ambientais e hidrológicos são o ^{18}O e o D. A relação isotópica entre o isótopo mais raro (mais pesado) e o mais abundante (mais leve) é expressa pela composição isotópica “R”.

$$R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \quad \text{ou} \quad R = \frac{\text{D}}{\text{H}} \quad (1)$$

A composição isotópica de água é expressa em comparação à composição isotópica de água oceânica. Esta proposta foi aceita internacionalmente com base na amostra de água oceânica, chamada “Standard Mean Ocean Water” (SMOW) (Craig, 1961). A composição isotópica de água, determinada por espectrômetro de massa, é expressa em partes por mil (‰) desvios a partir do padrão SMOW. Estes desvios são escritos δD para o D, e $\delta^{18}\text{O}$ para ^{18}O , sendo abaixo a fórmula genérica de ambos.

$$\delta = \left\{ \frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}}{R_{\text{padrão}}} \right\} * 1000 \quad (2)$$

Como o oceano é o maior reservatório de água e é relativamente homogêneo, ele foi escolhido como o padrão de referência para a escala δ (delta) do oxigênio e hidrogênio (Craig, 1961). Água com a menor quantidade de deutério que SMOW tem um δD negativo; água com maior quantidade de deutério que SMOW tem um δD positivo, o comportamento é semelhante para $\delta^{18}O$.

O estudo dos isótopos estáveis é inerente ao próprio estudo do ciclo hidrológico. A radiação solar é o principal responsável pela evaporação das águas dos diversos sistemas oceânicos e continentais. A condensação é a passagem de água do estado de vapor para líquido que ocorre na atmosfera, principalmente nas nuvens, podendo sofrer influências tais como as massas de ar, altitude e da topografia (Odum, 1988). Moléculas de água isotopicamente leves evaporam mais eficientemente que as pesadas. Como resultado, um fracionamento isotópico ocorre na evaporação parcial de água. O vapor é enriquecido em moléculas de água leve, refletido em valores de δD e $\delta^{18}O$ relativamente negativos. Em contraste, o resíduo da fase água fica relativamente enriquecido em isótopos pesados, refletido em valores mais positivos de δD e $\delta^{18}O$. A separação isotópica, ou fracionamento, é mais eficiente se o vapor produzido é constantemente removido, como por exemplo, pelo vento soprando vapores produzidos acima de uma evaporação de lago (Mazor, 2004).

Segundo Gat (1996), durante a passagem através dos aquíferos (temperatura ambiente), a composição isotópica da água possui suas propriedades conservadas. Entretanto, sob determinadas temperaturas e interação água-rocha, a água poderá ter sua composição isotópica alterada.

Segundo Craig (1961), foi observado que desde as medidas mais antigas das abundâncias isotópicas em amostras de águas naturais, há uma relação entre os fracionamentos isotópicos do deutério e do oxigênio-18, assim, publicou em 1961 um diagrama de δD e $\delta^{18}O$, baseado em 400 amostras de águas de rios, lagos, e precipitações de vários países, onde apontava a correlação entre D e Oxigênio 18 em águas naturais. A linha de ajuste foi definida:

$$\delta^2H = 8 * \delta^{18}O + 10 (‰) \quad (3)$$

Esta linha é conhecida também como a Linha de Água Meteórica Global (Em inglês, Global Meteoric Water Line, GMWL), (Figura 1).

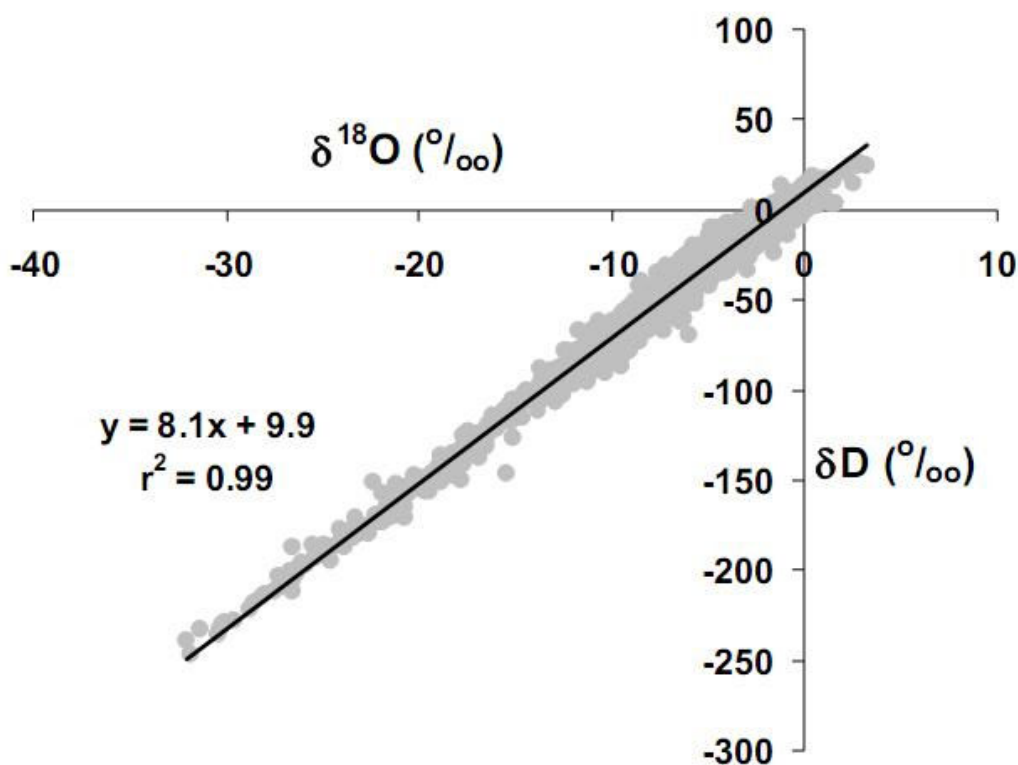


Figura 1 – Relação entre valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD de amostras de água de chuva coletadas ao redor do mundo de 1978 a 2001 pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA).

Fonte: Martinelli et al, 2009.

A linha de água meteórica é uma linha de referência em um área conveniente para o entendimento e traçamento da origem e movimentos de águas subterrâneas locais. Daí, em cada investigação hidroquímica, a linha de água meteórica local tem que ser estabelecida a partir de amostras de eventos de chuvas individuais ou de precipitações mensais.

Os dados na Figura 1 situam-se sobre a linha reta apesar da larga gama de valores: δD de -300 ‰ para +50 ‰, e $\delta^{18}\text{O}$ de -42 ‰ para +6 ‰. Esta linha, chamada de linha de água meteórica, tem sido encontrada, com algumas variações locais, válidas sobre grandes partes do mundo.

Esta equação apresenta uma reta com inclinação igual a 8, sendo o seu correspondente Y igual a 10. O fato de a GMWL ter intersecção próxima de 10 significa que a evaporação nos oceanos ocorre em condições de desequilíbrio. Caso nenhum

processo modifique a composição isotópica da chuva depois de formada, a composição isotópica incidirá sob a reta meteórica mundial (Martinelli et al., 2009).

Através das concentrações de $\delta^{18}\text{O}$ e δD do vapor d'água atmosférico e da precipitação, Salati et al. (1979) apud Beduschi (2008) identificou que a fonte primária de vapor d'água para a bacia Amazônica é proveniente do Oceano Atlântico (valores isotópicos enriquecidos), sendo levado pelos ventos alísios. Entretanto, dados isotópicos indicam um mecanismo de reciclagem interna do vapor d'água, isto é, a chuva cai, evapora, condensa e precipita novamente, formando um ciclo.

Especificamente em relação ao comportamento das águas subterrâneas, dependendo do comportamento da linha de água meteórica, pode-se deduzir variações e indicar possibilidade de misturas. Quando as concentrações isotópicas variam em cima da linha de água meteórica, conclui-se que não há processos secundários ocorrendo, tais como interações com rochas ou misturas com paleoáguas de regimes climáticos antigos, devem-se ponderar as diversas profundidades e montar o “quebra-cabeça” em questão.

4.1 EFEITO DA TEMPERATURA

Dansgaard (1964) analisou um grande conjunto de dados isotópicos colhidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) e mostrou que a temperatura é o parâmetro mais importante que determina os valores isotópicos de precipitação.

Dansgaard através de experimentos de laboratório e com observações analisou os dados obtidos. A composição das precipitações depende da temperatura na qual a água oceânica é evaporada e, sempre mais importante, da temperatura de condensação no qual nuvens, chuvas ou neve são formadas. A rede de efeitos é expressa na seguinte função empírica:

$$\delta^{18}\text{O} = 0.7T_a - 13 \text{ ‰}, \text{ ou } 0.7 \text{ ‰/}^\circ\text{C} \quad (4)$$

Onde, T_a significa a temperatura do ar local.

A linha de água meteórica é assim o resultado do combinado de δD e $\delta^{18}\text{O}$ em função da temperatura. O efeito da temperatura é bem visto nas variações sazonais em regiões com chuvas durante estações frias e quentes.

A influência da temperatura nas composições isotópicas de águas meteóricas é em grande parte responsável pela grande variação na composição isotópica de águas subterrâneas, equipando assim o hidrogeólogo com uma poderosa ferramenta. Em regiões com precipitações de verão e inverno as diferenças isotópicas na composição da precipitação são traçadas com recarga de inverno e recarga de verão, importante no estabelecimento de velocidade de águas subterrânea e identificando fluxos (Figura 2).

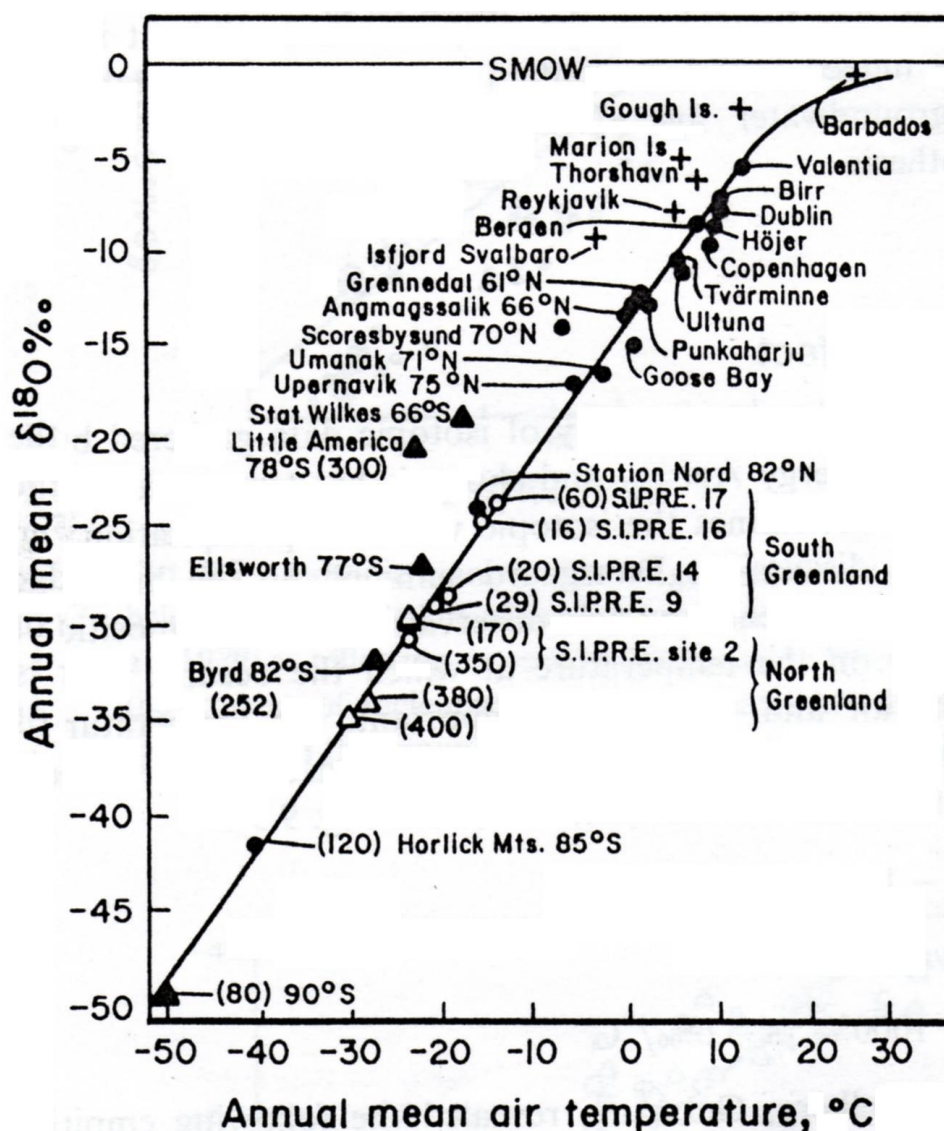


Figura 2 – Efeito da Temperatura. Correlação entre valores anuais de $\delta^{18}\text{O}$ observados em precipitação e a temperatura anual de ar local, de diversas latitudes mundiais; Gelo Polar (círculos e triângulos; figuras em parênteses indicam a espessura total em cm); precipitação continental (•) e precipitação de ilha (+).

Fonte: Dansgaard (1964).

4.2 EFEITO DA QUANTIDADE

Outro efeito reconhecido na hidrologia é a dependência da composição isotópica na quantidade de chuva. Eventos de chuvas pesadas, ou grandes quantidades de precipitações mensais, resultam em valores mais negativos de δD e $\delta^{18}O$. Dansgaard (1964) propôs duas explicações mais abrangentes para o efeito da quantidade:

- Ambientes de menores temperaturas causam a formação de nuvens com composição isotópica leve (efeito da temperatura, Figura 2); menores temperaturas também causam chuvas pesadas.

- Os pingos de chuva caindo sofrem evaporação, enriquecendo a chuva que cai em isótopos pesados. Estes efeitos são menos severos juntos quando temperaturas ambientes são baixas e quando a quantidade de chuva é grande (o ar fica mais saturado).

A quantidade de chuvas mensais varia durante o ano, causando a variação sazonal na composição isotópica. Este ponto é demonstrado no estudo de caso do nordeste Brasileiro (Figura 3).

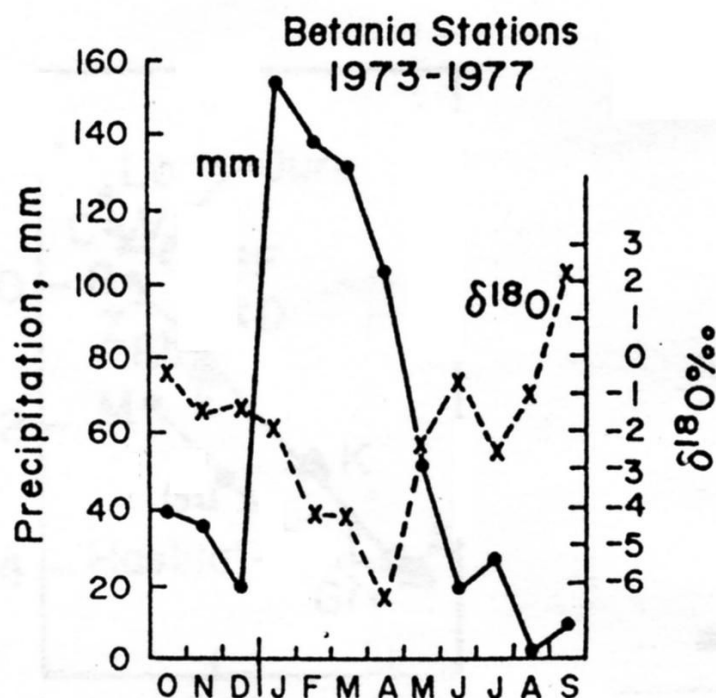


Figura 3 – Efeito de Quantidade. Chuvas mensais e valores de $\delta^{18}O$ do nordeste Brasileiro plotados em função de datas de amostragem. As curvas são imagens refletidas, revelando baixos valores de $\delta^{18}O$ em meses de maiores chuvas.

Fonte: Salati et al. (1980).

4.3 EFEITO CONTINENTAL

A explicação está na história de precipitação de massas de ar. Como elas viajam em direção ao interior, a chuva é gradualmente precipitada por condensação, acompanhada por mais eficiente condensação de moléculas de água com isótopos pesados (oposto para evaporação). A umidade residual nas massas de ar fica assim gradualmente mais leve na sua composição isotópica, e a chuva leve é progressivamente formada. Quanto mais distante do oceano, mais leve torna-se a composição isotópica das precipitações. O efeito continental é às vezes mascarado por outros efeitos, por exemplo, efeito de temperatura (sazonal) e o efeito da altitude (Figura 4).

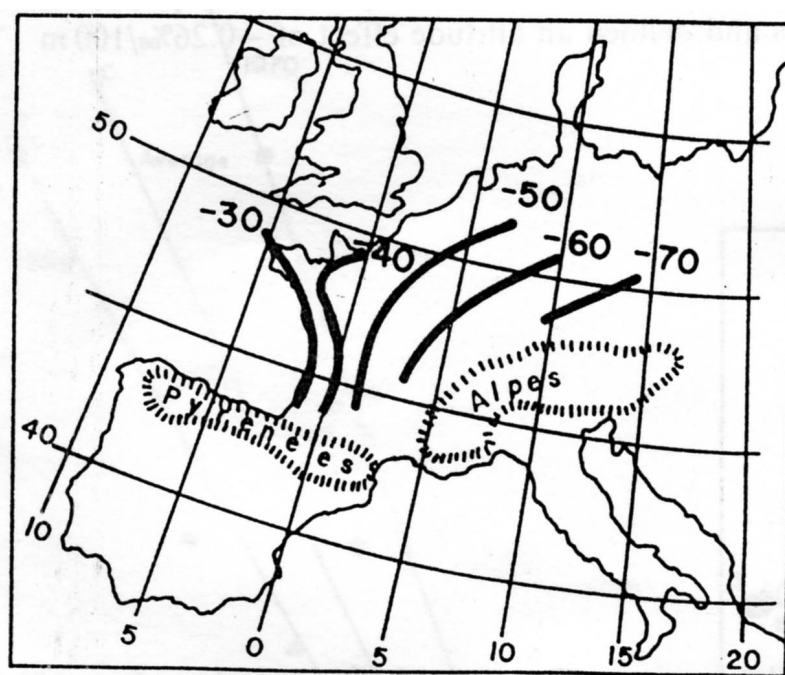


Figura 4 – Isolinhas de δD para Europa, baseado em 300 amostras de águas subterrâneas. Uma tendência de composição isotópica leve é vista como em função da distância do oceano, refletindo o efeito continental na precipitação.

Fonte: Sonntag et al. (1979).

4.4 EFEITO DA ALTITUDE

O efeito da altitude é observado neste caso por ser a mesma precipitação e derivada da superfície e de águas subterrâneas, o efeito tem sido estabelecido em cada área de

estudo. Como as nuvens estão em altitudes superiores às montanhas, os isótopos pesados são diminuídos e a precipitação residual fica isotopicamente mais leve. Este efeito acaba sendo uma ferramenta efetiva no traçamento de recarga de águas subterrâneas (Figura 5).

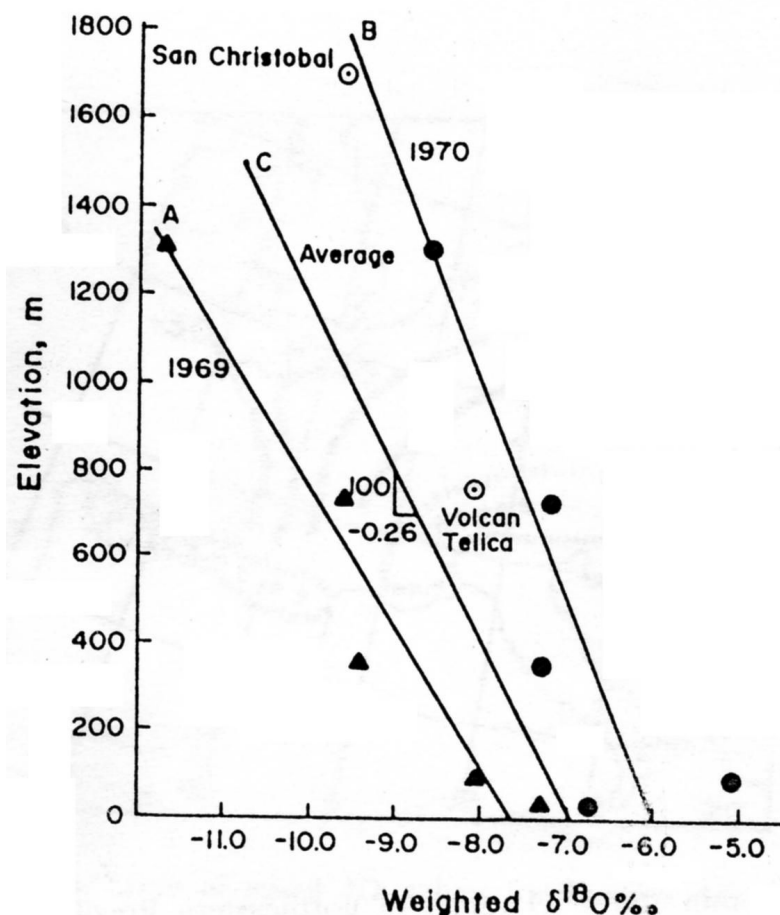


Figura 5 – Valores de $\delta^{18}\text{O}$ em amostras pesadas de precipitação de diferentes altitudes em Nicarágua. As linhas para 1969 (A) e para 1970 (B) são bastante paralelas, a média (linha C) revela uma média de efeito de altitude com o gradiente de $-0.26 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}/100\text{m}$.

Fonte: Payne & Yurtsever (1974).

4.5 A NECESSIDADE DE MULTIAMOSTRAGEM

Coletas de amostras pontuais podem mascarar ou demonstrar tendências errôneas para os resultados das análises, é necessário planejar coleta de amostras de maneira certa, na ordem certa, para obter dados suficientes para o cálculo de médias de valores significativos e conseguir uma percepção dentro da fina estrutura do sistema investigado na lateral, vertical, em diversas dimensões.

4.6 TRAÇAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS COM DEUTÉRIO E ^{18}O : ESTUDOS LOCAIS

Em um trabalho em fontes quentes no Sul da África, valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ foram medidos em fontes termais e em rios próximos (Mazor & Nativ, 1983). Os resultados estão mostrados na Figura 6. É visto que as fontes termais têm valores significativamente mais negativos que os rios próximos, indicando que não ocorreu mistura exceto em um caso. Esta conclusão é suportada pela falta de medidas de trício nas fontes termais, indicando longos tempos de viagem.

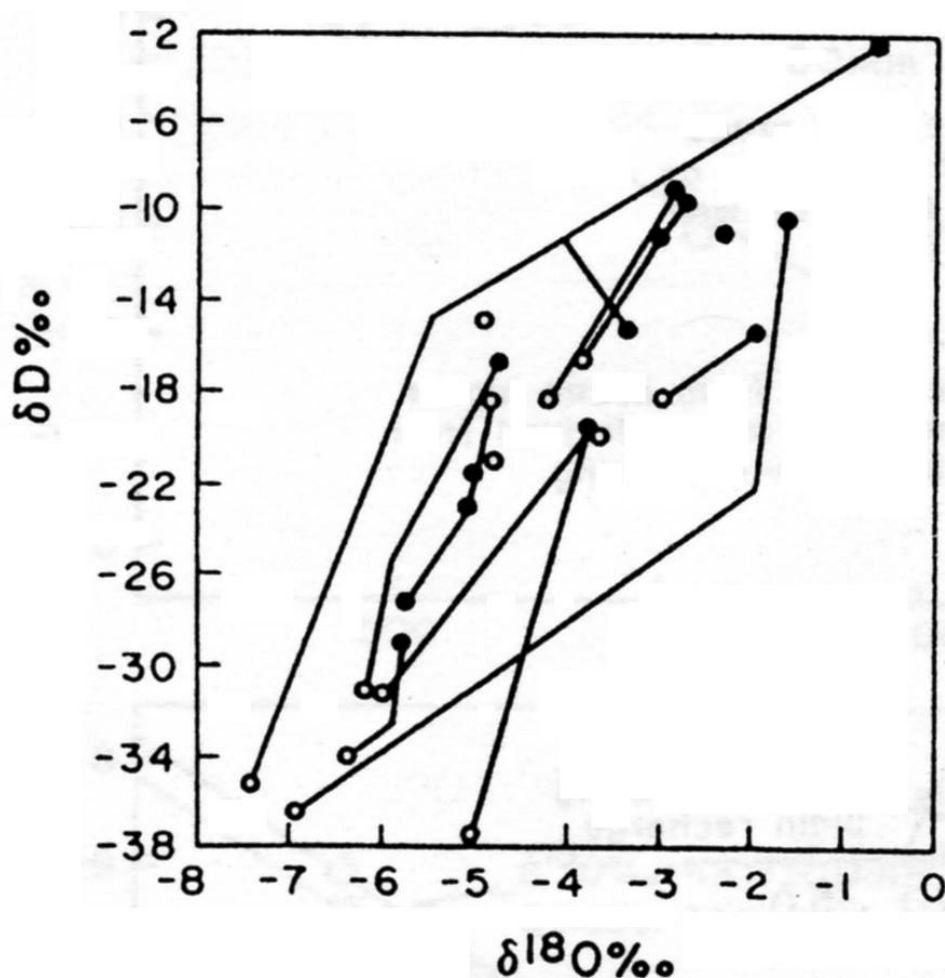


Figura 6 – Composição Isotópica de Águas Termais (°) e rios adjacentes (•) na África do Sul. As linhas conectam fontes termais com os rios próximos. Nota-se que as fontes de águas são significativamente mais leves que os rios próximos, indicando que não (ou insignificante) houve misturas ocorreram.

Fonte: Mazor & Nativ (1983).

Três explicações podem ser oferecidas para a razão da menor composição isotópica das fontes quentes Sul Africanas, quando comparada às águas de rios:

- Um efeito de altitude, causado por recarga de nascente em elevações superiores. Isto combinaria com as temperaturas aumentadas, indicando circulação em profundidade.
- As águas podem ser antigas, pertencentes a diferentes regimes climáticos (paleoáguas).
- As águas de rios estavam pesadas no tempo de amostragem, no contexto de variações sazonais.

Rios e águas subterrâneas rasas são às vezes salinos em regiões áridas e semi-áridas. Exemplos são comuns no nordeste Brasileiro em rochas cristalinas, distante do mar, e em regiões onde não há transgressão marinha ocorrida por 100 milhões de anos. A evaporação foi por um longo tempo suspeita de ser a causa do aumento na salinidade. O problema foi estudado por exame de Cl e $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 7). Em geral, as curvas de Cl e $\delta^{18}\text{O}$ co-variaram durante os meses de observação, provando que a evaporação causou a salinidade (Salati et al., 1980). A variação é vista em detalhes nos picos de duas curvas na Figura 7, tal como o pico definido pelos últimos três pontos. Isto pode ser explicado por chuvas especiais eventuais, por exemplo, uma chuva de verão que sofreu muita evaporação durante a queda (resultando em $\delta^{18}\text{O}$ mais positivo), o qual diminui para pouco enquanto a concentração de cloro aumentou na água do rio (em estação de baixo fluxo).

Em águas subterrâneas rasas, a profundidades de 1 m, na planície de sal em Chott-el-Hond no interior da Argélia, uma correlação positiva foi observada entre resíduo seco (indicador de salinidade) e $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 8). Evaporação através da fina camada de cobertura do solo foi deduzida (Gonfiantini et al., 1974). Esta conclusão tem sido confirmada por água mais salina na superfície sobre a linha de evaporação no diagrama δD - $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 9).

Os isótopos estáveis de água são mais úteis em traçamentos de intrusões de água do mar, tão problemático em áreas urbanas costeiras. Um exemplo é visto na Figura 10 para poços no Oeste de Hermosillo, Golfo da Califórnia.

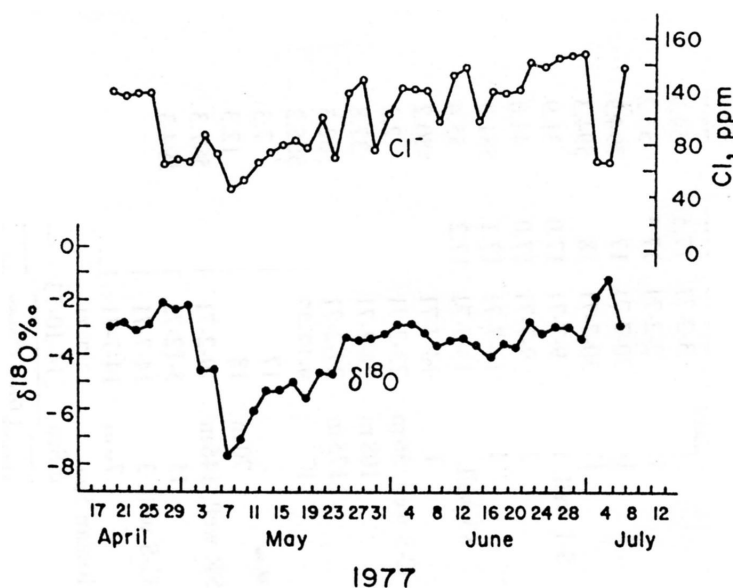


Figura 7 – Valores de Cloro e $\delta^{18}\text{O}$ em repetidas amostras coletadas do Rio Pajeu, nordeste do Brasil. Uma correlação geral é vista, revelando o papel da evaporação, mais importante durante Julho (aumento em temperaturas ambiente e baixo fluxo do rio).

Fonte: Salati et al. (1980)

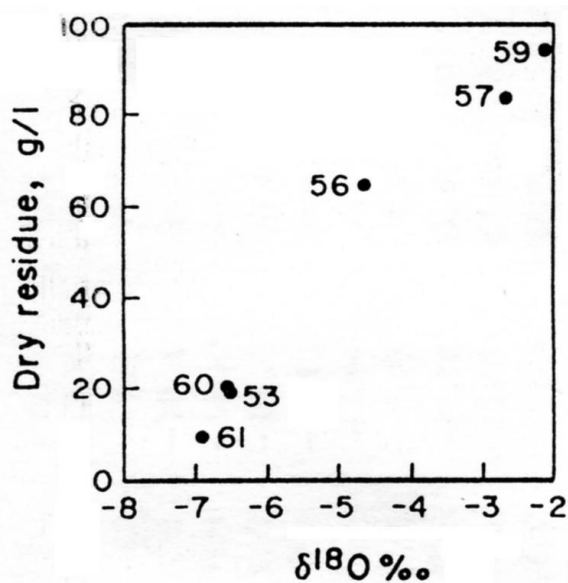


Figura 8 – Composição Isotópica e salinidade (resíduo seco) em poços rasos no Sul da planície salgada Chott-el-Honda, Argélia. A evaporação é evidente.

Fonte: Gonfiantini et al. (1974).

Em geral, os valores de temperatura, Cl, δD , $\delta^{18}\text{O}$, e $\delta^{13}\text{C}$ são maiores em partes profundas dos poços, refletindo a intrusão de água do mar. O gradiente de temperatura é causado pelo gradiente geotérmico regional.

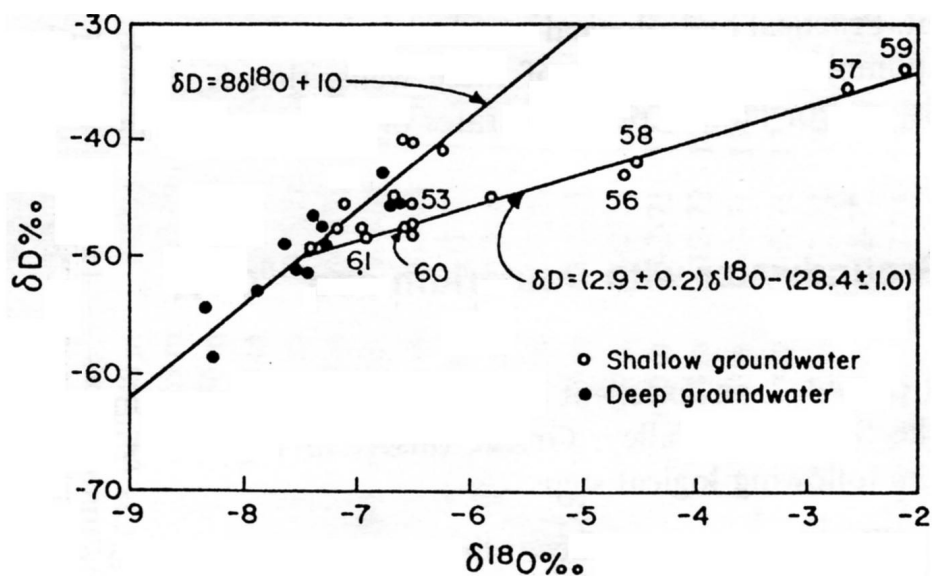


Figura 9 – Composição Isotópica de águas subterrâneas no sul de Chott-el-Honda, Argélia. As águas subterrâneas rasas estão situadas sobre uma linha de evaporação, e o grau de enriquecimento de isótopos pesados concorda com a salinidade.

Fonte: Gonfiantini et al. (1974)

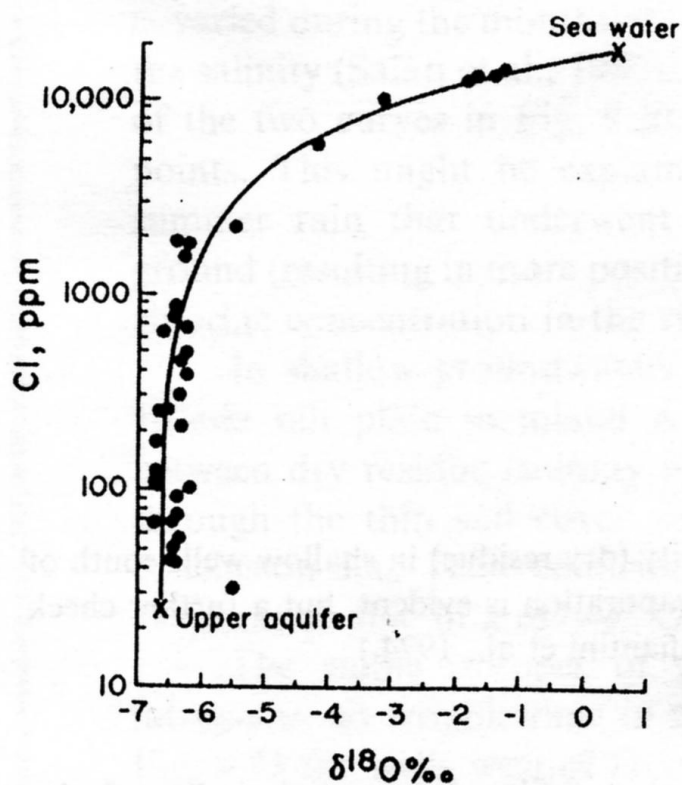


Figura 10 – Cloro e composição isotópica em poços costeiros, Hermosillo, Golfo da Califórnia. A percentagem de infiltração da água do mar pode ser calculada para cada poço. Uma linha de mistura é vista, sua curvatura sendo causada pelo uso de um eixo logarítmico de Cloro.

Fonte: Payne et al., 1980.

4.7 TRAÇAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS COM DEUTÉRIO E ^{18}O : UM ESTUDO REGIONAL

Stahl et al. (1974) forneceram um exemplo excelente de traçamento isotópico de águas subterrâneas, no Vale de Sperkios, Grécia (Figura 11). A pesquisa seguiu os seguintes passos:

1. Poços Artesianos foram agrupados de acordo com os valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ e a distribuição geográfica. Três tipos de grupos emergiram (Tabela 2 e Figura 12).
2. Fontes para a qual a altitude de recarga pôde ser deduzida a partir de dados da área foram analisadas e um gráfico de isótopo-altitude foi estabelecido, definindo o efeito de altitude local (Figura 13).
3. As altitudes de recarga de três grupos de poços artesianos foram determinadas com o auxílio do gráfico de composição altitude-isotópica (Figura 13).
4. Quando os três grupos de poços e seus correspondentes de altitudes de recarga foram obtidos, os detalhes de fluxo local foram calculados por química adicional, radioisótopos e dados de campo.
5. Um grupo de fontes salinas (2,5-14,5 g Cl/l) e quente (28°-40°C) e poços na parte oriental da área de estudo foram questionados rapidamente por conter componentes de água do mar. Este, foi testado e confirmado por relações de Cl- $\delta^{18}\text{O}$, e a percentagem de água do mar misturada em cada caso pôde ser calculada (Figura 14).

Tabela 2 – Médias Isotopicamente deduzidas de altitudes de recarga para grupos de poços artesianos no Vale de Sperkhios.

Grupo de Poços	Média $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Média de altitude de recarga (masl ¹)
I	- 9,36 ± 0,04	1350
II	- 8,81 ± 0,07	950
III	- 7,80 ± 0,15	250

Fonte: Stahl et al. (1974).

¹Meters Above Sea Level – Metros acima do nível do mar

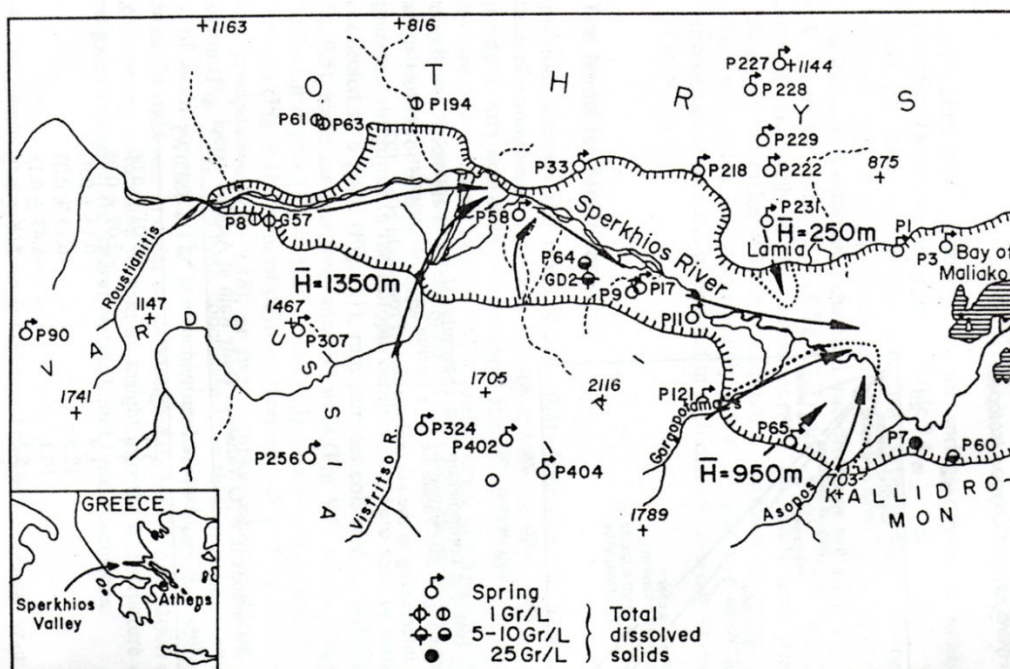


Figura 11 – Mapa Geral da área de estudo no Vale de Sperkhios, Grécia. As altitudes de recarga (H) foram calculadas a partir dos dados de Deutério e ^{18}O .

Fonte: Stahl et al. (1974).

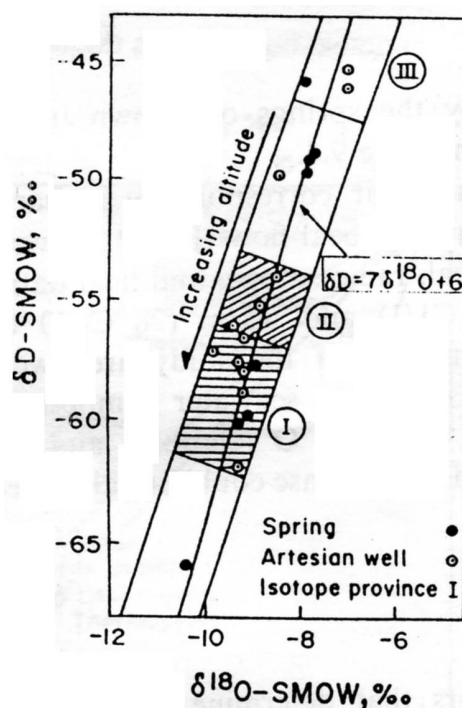


Figura 12 – Dados Isotópicos de poços artesianos e fontes no Vale de Sperkhios. Três grupos de poços, ou províncias isotópicas, foram reconhecidos. Uma linha meteórica local, $\delta\text{D} = 7\delta^{18}\text{O} + 6$, foi estabelecida de dados de nascente. Fonte: Stahl et al. (1974).

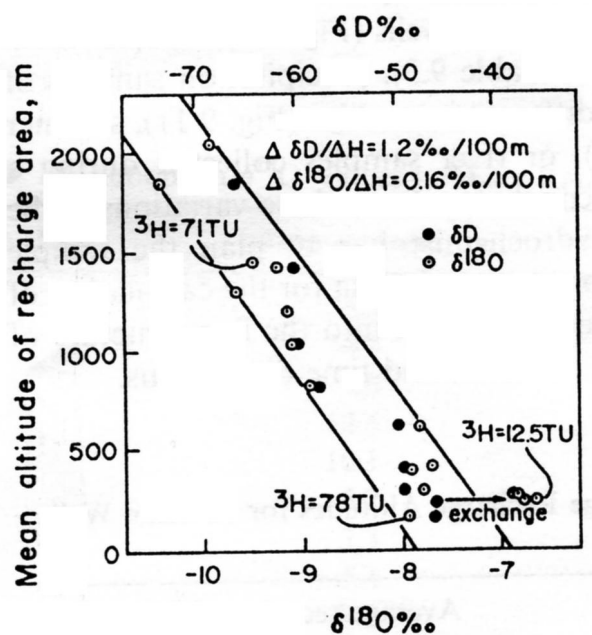


Figura 13 – Composição Isotópica e altitudes de recarga de fontes no Vale de Sperkhios, na figura a unidade “TU” significa “Tritium Unit”, isto é, “Unidade de Trício”.

Fonte: Stahl et al. (1974).

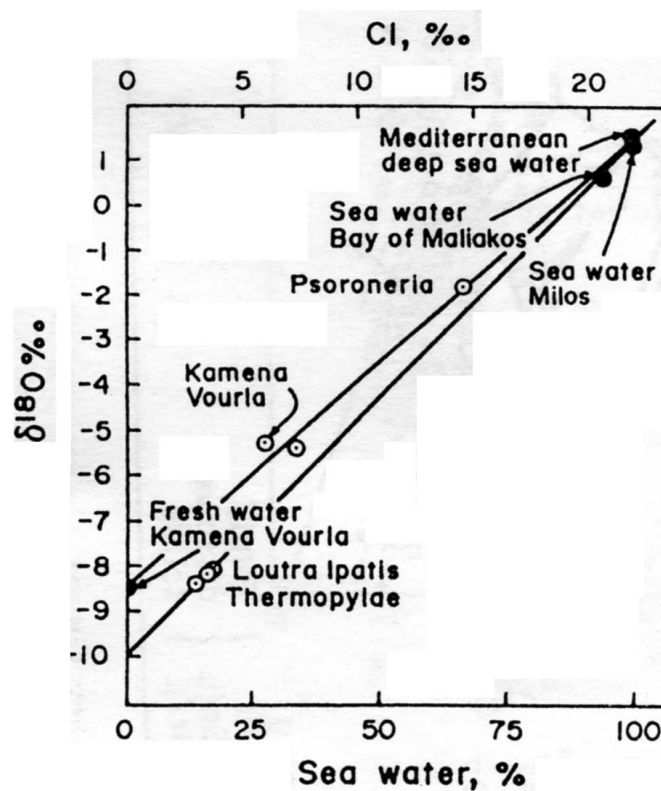
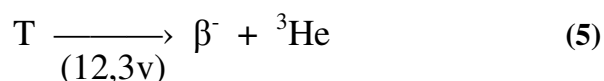


Figura 14 – Composição Isotópica e cloro de fontes quentes na Bahia de Maliakos. Valores estão situados sobre a linha de mistura com a água do mar, provando que a última citada está misturada em fontes minerais.

Fonte: Stahl et al. (1974).

5 DATAÇÃO USANDO TRÍCIO

O Trício é um isótopo pesado de Hidrogênio. Seu símbolo é ^3H , ou T. Átomos de trício são instáveis e desintegram radioativamente, formando átomos estáveis de ^3He . O decaimento radioativo é acompanhado pela emissão de partículas β^- , medidas em laboratórios específicos:



O ritmo de decaimento radioativo é por convenção expresso como tempo de meia vida, $T_{1/2}$, definido como um elemento atômico decai a metade da sua concentração inicial. $T_{1/2}$ do Trício é 12,3 anos. Assim, após 12,3 anos a metade da concentração inicial de átomos de Trício é perdida, após 24,6 anos somente um-quarto é perdido, e assim sucessivamente. A curva de decaimento radioativo do Trício é mostrada na Figura 15.

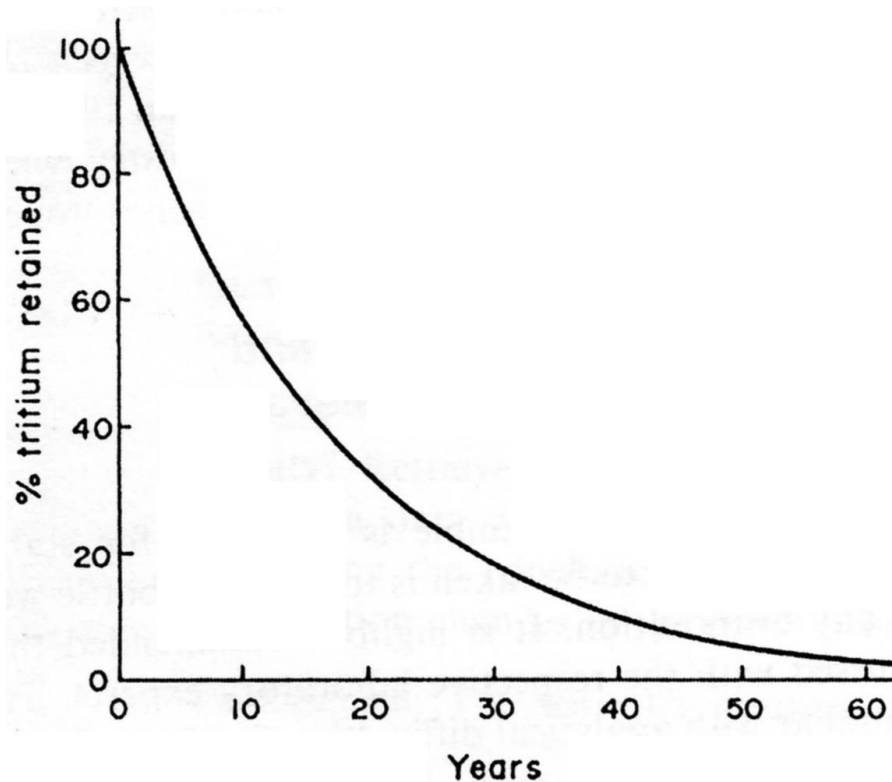
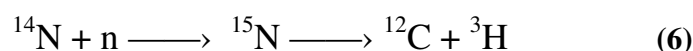


Figura 15 – Curva de Decaimento Radioativo do Trício. Após 12,3 anos 50% da concentração inicial é perdida; após 24,6 anos 25% é perdido, etc.
Fonte: Mazor (2004).

5.1 PRODUÇÃO NATURAL DE TRÍCIO

Raios Cósmicos interagem na atmosfera superior, formando neutrôns, os quais reagem com o Nitrogênio, produzindo ^{15}N , o qual é radioativo e desintegra junto com carbono comum (^{12}C) e Trício nas camadas atmosféricas inferiores:



Os átomos de trício são oxidados para água e ficam misturados com precipitação e então entram nas águas subterrâneas. A produção natural de trício introduz cerca de 5 TU (“Tritium Unit” – “Unidades de Trício”) à precipitação de águas superficiais.

Na zona saturada, a água é isolada da atmosfera e a concentração de trício cai devido ao decaimento radioativo: A concentração de trício original de 5 TU cai para 2, TU após 12,3 anos, somente 1,2 TU são levados após outros 12,3 anos, e assim sucessivamente.

A produção natural de trício é de 5 TU nas águas subterrâneas, nós deveríamos, portanto, ter a mão uma ferramenta eficaz de datação de água. Por exemplo, água bombeada de um poço com 3 TU tem preservado $3 \times 100 / 5 = 60\%$ de seu conteúdo natural de trício, equivalente para uma idade de 9 anos. Porém muitos aquíferos tem uma capacidade igual para muitas recargas anuais, ou, em outras palavras, águas acumuladas no aquífero por muitos anos e a idade nós temos apenas calculada da concentração de trício não é a idade real, em vez de uma média ou idade efetiva.

5.2 ENTRADAS SINTÉTICAS DE TRÍCIO

Testes de bombas nucleares, que começaram em 1952 no hemisfério norte, adicionaram grande quantidade de trício na atmosfera. Eles chegaram a um pico em 1963, com a entrada de 10.000 TU em uma única chuva mensal nos Estados Unidos. Um tratado internacional paralisou os testes nucleares na superfície em 1963, e a concentração de trício em precipitações diminuiu firmemente. Desde que começaram os testes nucleares, trício (δD e $\delta^{18}\text{O}$) tem sido medidos mundialmente em estações (Figura 16), coordenado pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) em Viena. Os resultados são publicados em

informes anuais: Environmental Isotope Data: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation, AIEA, Viena.



Figura 16 – Rede de Estações Meteorológicas coletoras de amostras de precipitação para medidas de trício, hidrogênio e oxigênios estáveis, coordenados pela Agência Internacional de Energia Atômica, Viena.
Fonte: AIEA (1967).

A Figura 17 revela valores mensais para várias estações por um período de 1961-1965, quando o impacto das bombas de trício foram especialmente altas. Os seguintes padrões foram vistos nas curvas de trício:

- Valores subiram muito mais no hemisfério norte, onde foram os lugares de teste de bombas.
- O pico máximo foi encontrado em 1963, e os valores decresceram a partir dali.
- Um pico de verão e baixo no inverno foi visto a cada ano refletindo o fato de que o trício foi substituído em grandes quantidades na maior parte da atmosfera e vazado na primavera e verão dentro de menores partes (Figura 17 e 18).

O trício sintético, o qual foi encontrado em vários milhares de TU na precipitação durante 1963, mascarou completamente a produção natural de trício discutido na seção anterior. A consciência da real importância do trício para a hidrologia surgiu somente após o começo dos testes nucleares. Naquele tempo o conteúdo natural de trício na precipitação

não pode ser medido largamente, mas uma única solução foi encontrada – datação de medidas em frascos de vinhos armazenados, refletindo a relevância das chuvas anuais. Um valor comum para pré-bomba de trício é 5 TU.

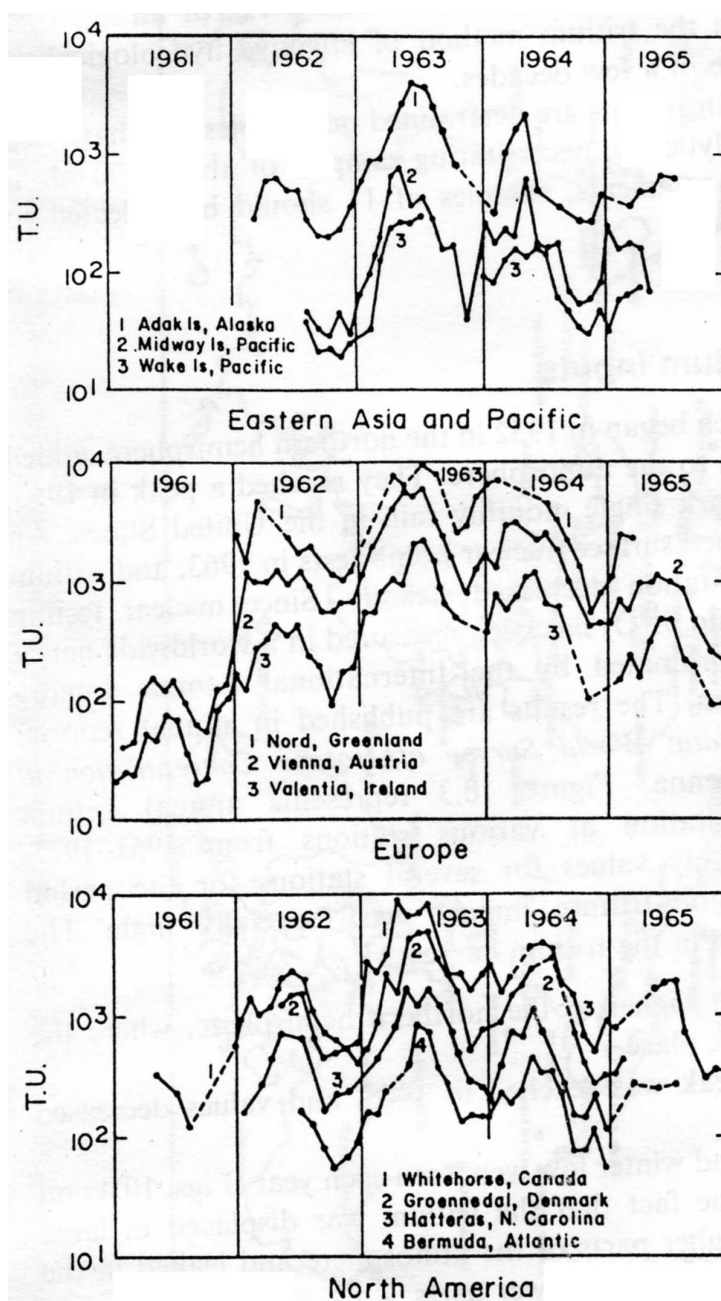


Figura 17 – Concentrações Mensais de Trício na chuva em estações representativas. Picos de Verão indicaram que a bomba de trício foi armazenada em partes altas da atmosfera e deslocada na primavera dentro da baixa atmosfera. Fonte: AIEA (1967).

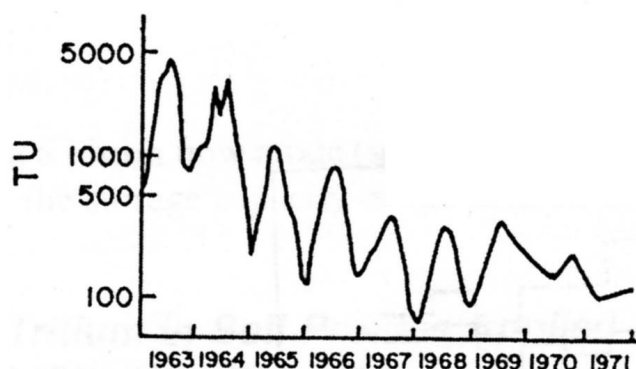


Figura 18 – Picos de verão e inverno baixos de trício observados na precipitação na Suécia.

Fonte: Pearson (1974).

5.3 TRÍCIO COMO INDICADOR DE CURTO-PRAZO DE IDADE

Quando o trício antropogênico foi noticiado, esperou-se que este deveria fornecer uma maneira acurada na datação de águas subterrâneas. Entretanto, acabou que os valores de entrada na precipitação variaram consideravelmente de um local para outro e de estação para estação do ano seguinte. Além disso, complicadas misturas ocorreram em cada aquífero, o modo e o grau de mistura de cada recarga do ano estudado com a recarga do ano anterior não é conhecida. Daí, determinações acuradas para o ano são impossíveis e de nenhum significado para os estudos de águas subterrâneas. Entretanto, datações semiquantitativas são possíveis e muito informativas.

5.4 TRÍCIO APLICADO EM PERFIS DE SOLOS APLICADO PARA ESTIMAR A VELOCIDADE DE INFILTRAÇÃO

Muitos pesquisadores mediram as concentrações de trício em perfis de solos úmidos. As amostras foram coletadas em muitos casos por significar um treinamento à mão; os perfis de amostras foram cuidadosamente fechados para evitar secamento ou troca de trício com o ar. Em laboratório, o solo úmido foi extraído por destilação, pesado (para obter um perfil úmido), e medido a concentração de trício.

A Figura 19 trata de um perfil da África do Sul, junto com a precipitação local – curva de trício. O concentração de trício no perfil foi calculado em Dezembro de 1971 e a

curva de precipitação do trício foi corrigida (linha sólida, topo da Figura 19) por decaimento radioativo até aquela data. Esta linha corrigida indica 7 TU para precipitação em 1958, um aumento para acima de 20 TU na estação chuvosa de 1962, e acima de 30 TU para 1964. A unidade com a concentração de trício em 1958 foi observada em 1971 em uma profundidade de cerca de 2m. A infiltração de águas se moveu 2 m em 13 anos (1958 to 1971), indicando uma média de velocidade de infiltração de 0,15m/ano. A concentração de trício em 1962 foi observada à uma profundidade de 1,4 m após 1971 – 1962 = 9 anos (1962 para 1971), indicando infiltração na velocidade de 0,16m/ano; a frente de trício em 1964 foi observada em 0,8m, indicando uma velocidade de infiltração de 0,11m/ano. Variações nos cálculos de velocidade de infiltração podem ocorrer devido diferentes propriedades do solo ou devido a variações anuais do regime de chuvas. Portanto, pode-se recuperar de perfis de solos, as velocidades médias de recarga lateral relativa e condutividade vertical (por comparação de diferente perfis), e eficiência de recarga. Destaca-se também o trabalho realizado no INPA – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, onde a velocidade de infiltração em argilas da Formação Alter do Chão, na zona não saturada, foi de 1,1 cm/dia (4 m/ano)

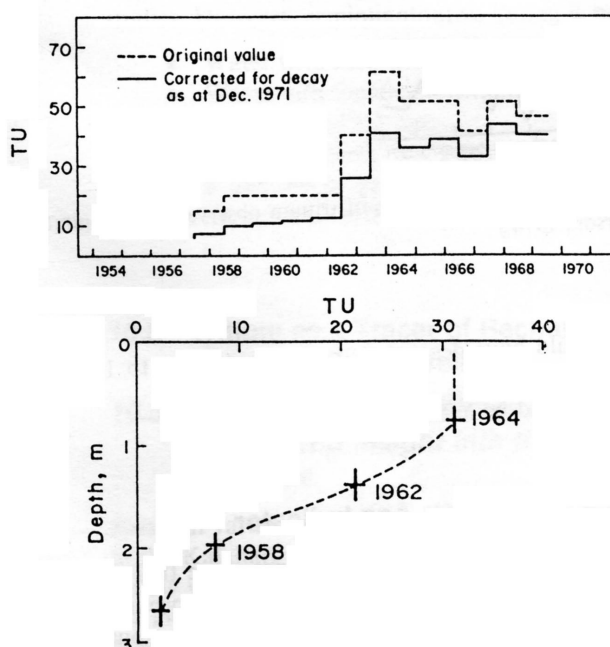


Figura 19 – Trício no perfil de solo de Transvaal, África do Sul, e em precipitação em Pretoria. A identificação de 1958, 1962 e 1964 frentes de umidade é discutida no texto, ao longo com aplicações para calcular a percentagem de recarga.

Fonte: Bredenkamp et al. (1974).

5.5 PERFIL DE SOLO VISTO EM FLUXO DE ÁGUA EM CONDUTOS

Perfis de Trício são comumente interpretados com a premissa básica que o solo é um meio uniforme, com uma estrutura esponjosa, por onde as águas infiltram. Entretanto, circuitos-curtos de fluxo entre condutos tais como, rachaduras, bioturbações, ou de canais de raízes devem ser considerados. Rachaduras, ou buracos de roedores, são eficientes pontos de saída, e ocasionalmente eles ficam preenchidos com partículas grossas, provendo caminhos de grande condutividade. Quando o perfil de solo é desenvolvido, estes canais grossos de alta condutividade são adicionados, formando uma rede de alta condutividade. Nos núcleos do solo não há fluxo de água em rachaduras ou buracos de tocas. Assim as velocidades de infiltração e percentagens, calculadas pela discussão acima de perfis de trício no solo, deveriam ser considerados com valores mínimos.

5.6 TRÍCIO APLICADO PARA IDENTIFICAR FLUXO EM CONDUTOS

A importância de circuitos-curtos de infiltração pode variar significativamente de uma área para a outra e sua intensidade pode ser medida por medidas de trício. Por exemplo, um gotejamento de águas em minas rasas ou em águas subterrâneas em terras planas: se, em muitos estudos, os valores de trício encontrados são maiores que em perfis situados sobre perfis de solos, então a recarga de circuitos-curtos tem ocorrido. Tais estudos são significativos em casos aonde recargas laterais podem ser escoadas sobre o chão da geologia local ou topografia. (por exemplo, terrenos planos ou topos de ladeiras).

5.7 RESTRIÇÕES AOS MÉTODOS DE DATAÇÃO DE TRÍCIO

As discussões anteriores tratavam de uma variedade de aplicações hidrológicas de trício sintético. Entretanto, o método de datação do trício tem algumas restrições:

- O método é baseado na medida de concentrações de trício contidos na amostra, mas a concentração de trício inicial é tomada a partir de registros de concentração de trício na atmosfera local; esta concentração muda dramaticamente de um ano para o próximo. A

incerteza da concentração inicial de trício para uma amostra de água subterrânea e é tão grande que o método é apenas semiquantitativo.

- Padrões de Misturas de novas recargas de água e águas subterrâneas antigas são complexas e pobremente conhecidas, dificultando a quantificação da concentração inicial de trício.

- A concentração de trício na atmosfera e em precipitações são baixas, e a concentração de trício nas águas subterrâneas tem, também, decrescido significativamente. Isto é uma boa notícia do ponto de vista ambiental, mas não para os pesquisadores de água.

5.8 MÉTODOS DE DATAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR TRÍCIO – ^3He

Durante a última década um diferente caminho tem sido seguido para os métodos de datação de trício. Hélio (^3He - Hélio triciogênico) é produzido em águas subterrâneas com a desintegração do trício; daí, a proporção $^3\text{H}:^3\text{He}$ diminui com o tempo. Para facilitar os cálculos, ambos os núclídeos são expressos em unidades de proporção de trício (“Tritium Ratio”: TR, isto é, “Proporção de Trício”), no qual, a proporção de $^3\text{H}:\text{H}$ e $^3\text{He}:\text{H}$ está fixada em 10^{-18} . Em princípio, a idade da água subterrânea pode ser determinada por medição de concentração de trício perdida na amostra, a concentração de ^3He acumulada na amostra, e conhecimento do tempo de meia-vida da desintegração do trício, 12,3 anos (Schlosse et al., 1988). Este método de datação é baseado num determinado número de suposições:

- 1 – O ^3He pode ser identificado baseado no background da hélio atmosférico contido em toda água subterrânea meteórica.

- 2 – O ^3He está contido na amostra ou a perda difusiva é conhecida.

- 3 – Nenhum ^3He foi obtido – por exemplo, por difusão a partir de outros corpos de água subterrânea – ou tal ganho pode ser estimado.

A tarefa maior no método de datação por trício- ^3He é a identificação de ^3He baseado no background do hélio atmosférico, o qual tem uma proporção de $^3\text{He}:^4\text{He}$ que varia de um lugar para outro dentro de uma gama de valores. O método de datação de águas subterrâneas por Trício- ^3He está ainda um estágio de investigação, mas o número de pesquisadores que aplicam este método é crescente, e laboratórios comerciais irão

provavelmente em breve aceitar para medidas de rotina. Parece que este método irá estender o traçamento do sinal de trício nos anos 60, então ele pode ser usado por gerações futuras de hidrogeólogos. Mesmo quando o trício na águas subterrâneas não é mais mensurável, a presença de ^3He irá indicar a recarga pós-1952.

6 ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO

Muitos elementos químicos são constituídos por vários isótopos, para um mesmo elemento químico há isótopos mais abundantes que outros. Esta abundância é normalmente quantificada pela notação delta por mil “ $\delta(\text{‰})$ ”, que é medida com grande precisão no espectrômetro de massa. Essa quantificação já fora mostrado no item sobre os isótopos de estáveis de O e H, sendo representado pela expressão:

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_a - R_p}{R_p} \cdot 1000 \quad (7)$$

Onde:

* R_a e R_p são as razões isotópicas entre os isótopos pesados em relação aos isótopos leves.

Para cada elemento há um determinado padrão. Abaixo se podem ver alguns dos padrões utilizados nesta monografia.

Tabela 3 – Padrões Utilizados.

Material	Padrão Universal Utilizado	Notação
Carbonato	PDB	$\delta^{13}\text{C}$
CO ₂ do ar do solo	PDB	$\delta^{13}\text{C}$
Água	SMOW	δD
Água	SMOW	$\delta^{18}\text{O}$

Fonte: Costa (1990).

“PDB” é um carbonato padrão derivado da belemnite americana da formação Pee Dee da Carolina do Sul (EUA). O gás CO₂ padrão é obtido reagindo o carbonato com o ácido fosfórico 100 % (Faure, 1977).

É comum a utilização de padrões secundários nos laboratórios. Desta forma, todos os valores de delta, reportados a este padrão secundário, devem ser convertidos para seu respectivo padrão universal. Isto é feito pela expressão mostrada por Craig (1957):

$$\delta_{(x-a)} = \delta_{(x-b)} + \delta_{(b-a)} + 10^{-3} \cdot \delta_{(x-b)} \cdot \delta_{(x-a)} \quad (8)$$

Onde:

* $\delta_{(x-a)}$ é o valor de delta da Amostra “X” em relação ao padrão A e $\delta_{(x-b)}$ são os valores de delta da amostra X em relação ao padrão B;

* $\delta_{(b-a)}$ é o valor de delta do padrão B em relação ao padrão A.

6.1 OS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

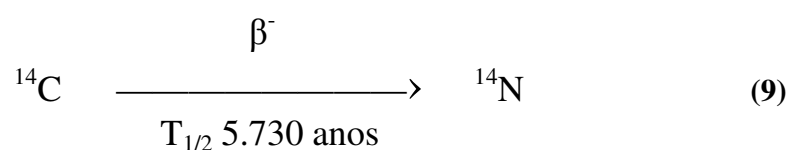
Para compreender-se a geoquímica dos carbonatos de um sistema aquífero, devemos determinar as diferentes fontes de carbono presentes na água. Para isto, tem-se utilizado a análise de isótopos estáveis de carbono, através da notação δ em relação ao padrão PDB, como a composição isotópica do carbono geralmente cai dentro de faixas distintas, é possível determinar as suas origens (Craig, 1953).

A fonte mais importante de carbono nas águas subterrâneas é o CO_2 do ar do solo. Ele é originado dentro do próprio solo por decomposição de matéria orgânica e pela respiração das raízes das plantas, daí o mesmo apresentar um conteúdo isotópico de carbono diferente do CO_2 atmosférico (Ingerson & Pearson, 1964).

Segundo Fenzl (1986) a solubilidade do calcário é muito baixa (no máximo 15 mg/l). Contudo ela aumenta rapidamente com a presença do CO_2 dissolvido, que forma o ácido carbônico, mas também com os ácidos húmicos e o ácido nítrico trazido pelas águas atmosféricas, ficando assim, o conteúdo isotópico do carbono dos carbonatos nela dissolvidos influenciados pela litologia. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato sólido do solo e dos aquíferos são próximos de zero em relação ao PDB se eles são de origem marinha. Após a dissolução de diversas rochas carbonáticas ocorrerá um processo de mistura e troca isotópica entre os carbonos de diferentes origens, ficando o carbono inorgânico dissolvido (CID) da água com um conteúdo isotópico final, intermediário, entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das diversas fontes de carbonato.

7 DATAÇÃO POR CARBONO RADIOATIVO

O Carbono tem três isótopos na natureza: ^{12}C – comum e estável; ^{13}C – raro e estável; e ^{14}C – muito raro e radioativo. O isótopo pesado de carbono, ^{14}C , é instável e decai radioativamente em ^{14}N , emitindo uma partícula (β^-) que pode ser medida em laboratórios especializados. O tempo de meia-vida de ^{14}C é 5.730 anos. A informação acima pode ser resumizada na seguinte maneira:



A curva de decaimento radioativo de ^{14}C é mostrada na Figura 20 abaixo.

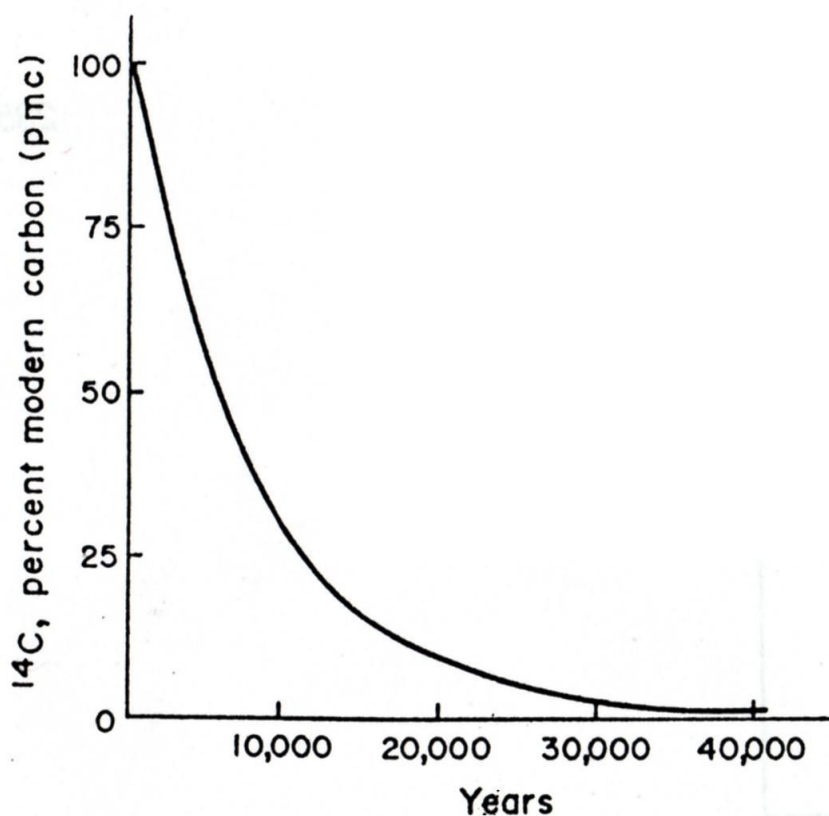


Figura 20 – Curva de Decaimento de ^{14}C (meia-vida de 5730 anos).

Fonte: Mazor et al. (1974).

O Isótopo Radioativo de Carbono vem se mostrando um importante recurso na hidrogeologia para o estudo da dinâmica de um aquífero. Esta metodologia permite não só determinar as possíveis direções de fluxo, bem como a sua idade verdadeira. Fontes & Garnier (1979), obtiveram resultados similares para a velocidade de fluxo em arenitos, calculados pelo método isotópico e pelo método clássico através da lei de Darcy. O isótopo de carbono-14 se enquadra em datações de água, e por serem radioativos seguem uma lei de decaimento exponencial, ficando a atividade específica da amostra, dada pela equação (10):

$$A = A_0 \exp(-\lambda t) \quad (10)$$

Onde:

* “A” é a atividade específica da amostra num tempo t_1 e A_0 é a sua atividade específica inicial, sendo ambas dadas em dpm/g (número de desintegrações por unidade de tempo e por unidade de massa);

* “ λ ” é a constante de decaimento radioativo;

* t é a idade da amostra.

Os átomos de ^{14}C são oxidados e misturados com o CO_2 atmosférico. Finalmente, o ^{14}C é introduzido em plantas, na superfície e nas águas subterrâneas. A maioria da introdução de ^{14}C dentro da água subterrânea ocorre entre o CO_2 do solo, o qual por sua vez é constantemente trocado com o CO_2 atmosférico e, portanto, tem concentrações similares de ^{14}C .

O padrão utilizado para o radiocarbono é o ácido oxálico NBS com a atividade de referência tomado como sendo 95 ‰ da atividade desse ácido, normalizando a um $\delta^{13}\text{C}$ de -19 ‰ (PDB) e corrigido para 1950. As medidas de atividades específicas de carbono-14 da amostra são normalmente expressas em “pmc” (porcentagem de carbono moderno), através da razão entre a atividade da amostra (A_a) e a do padrão A_p ($A_a/A_p \cdot 100$).

O conteúdo de ^{14}C da amostra é também expresso pela diferença delta por mil, definida pela equação (11):

$$\delta^{14}\text{C} (\text{‰}) = \frac{(A_a - A_p)}{A_p} \cdot 1000 \quad (11)$$

Uma equação similar à anterior é obtida quando se trabalha com a atividade específica da amostra corrigida (A_{ac}). Esta correção é necessária devido ao fracionamento isotópico que pode ter ocorrido durante o transporte de carbono de um reservatório para outro ou pela própria manipulação das amostras, daí obtém-se a expressão:

$$\Delta^{14}\text{C} (\text{‰}) = \frac{A_{ac} - A_p}{A_p} \cdot 1000 \quad (12)$$

Assim a idade convencional radiocarbono da amostra é dada por:

$$t = -8033 \ln \left(1 + \frac{\Delta^{14}\text{C}}{1000} \right) \quad (13)$$

Stuiver & Polach (1997) discutem as principais correções que devem ser feitas nas medidas das atividades específicas ^{14}C tanto na amostra quanto no padrão, de modo que os resultados finais possam ser facilmente compreendidos numa comparação entre diversos laboratórios. Quando houver uma grande diferença entre a atividade específica inicial ^{14}C de um determinado reservatório e o da atmosfera, deve-se fazer uma correção na idade da amostra, fornecendo sua idade convencional e a sua idade corrigida ^{14}C . Na datação de águas subterrâneas tem-se testado diversos modelos para corrigir este efeito de reservatório.

7.1 O MÉTODO DE DATAÇÃO CARBONO-14

O radiocarbono depois de produzido na atmosfera superior combina-se com o oxigênio para formar o gás carbônico e sob esta forma ($^{14}\text{CO}_2$). Ele se distribui na troposfera e mais tarde na biosfera e na hidrosfera (Costa, 1990). Deste modo, estabelece-se um equilíbrio entre a produção e o decaimento de ^{14}C e, se nenhum distúrbio ocorre, a

concentração do radiocarbono permanece constante na atmosfera e biosfera ao longo do tempo.

A matéria orgânica é um reservatório de carbono importante. No caso do reino vegetal, o radiocarbono é incorporado nos processos fotossintéticos. Enquanto no reino animal, é incorporado de uma forma mais indireta através da alimentação com plantas e com outros animais. Desta forma, animais e vegetais, enquanto viverem conterão quantidade de radiocarbono similar à atmosfera. Com a morte dos organismos é rompida esta situação de equilíbrio, deixando, desta forma, de existir trocas posteriores. O radiocarbono residual decai de forma exponencial de acordo com a equação (13) e com isso a idade do material pode ser calculada.

Segundo Costa (1990), o método de datação carbono-14 se fundamenta nas duas hipóteses:

- A atividade específica do carbono-14 da atmosfera se manteve constante durante o período coberto pelo método;

- O sistema a ser datado está fechado com respeito a trocas posteriores de carbono.

Ainda, segundo Costa (1990) estas hipóteses podem não estar inteiramente satisfeitas, fazendo com que a determinação das idades fique com a exatidão afetada. Estudos comprovaram a ocorrência de pequenas variações na atividade da atmosfera, através de vários mecanismos, sendo que os mais importantes são:

- Flutuações devido a variações na atividade solar: A radiação cósmica que incide sobre a Terra interage com o seu campo magnético. Parte dessa radiação que atinge a estratosfera terrestre é modulada pela atividade solar, visto que o Sol, ao lançar grande quantidade de material carregado, afeta o campo magnético terrestre, variando o fluxo cósmico que incide na Terra. Desse modo, a taxa de produção de nêutrons próxima à superfície varia, o que causa uma variação na atividade específica ^{14}C da atmosfera. A atividade solar varia no tempo, sendo que os ciclos mais importantes observados até o momento ocorrem a intervalos de 11 anos (Povinec, 1983).

- O Efeito Suess, que corresponde a uma diminuição da atividade do CO_2 atmosférico, decorrente da liberação de grandes quantidades de gás carbônico, isentos de ^{14}C , através da queima de combustíveis fósseis em grande escala.

- Ensaios termo-nucleares, os quais com o uso e testes de armas nucleares, ocorre um aumento significativo do ^{14}C na atmosfera, resultantes da reação de nêutrons, originados por fusão ou por fissão, com o nitrogênio do ar, produzindo o radiocarbono artificialmente.

Conforme discutido por Craig (1954), a idade ^{14}C não é necessariamente a idade de um objeto, mas ao invés disso, o intervalo de tempo que o objeto foi isolado do reservatório. A incorporação de carbonos de diferentes fontes e assim talvez de diferentes “idades”, causa um enriquecimento ou uma diluição da concentração de ^{14}C no material a ser datado, fato este muito comum na água subterrânea. Este efeito pode ser produzido durante a deposição ou por processos agindo depois dela.

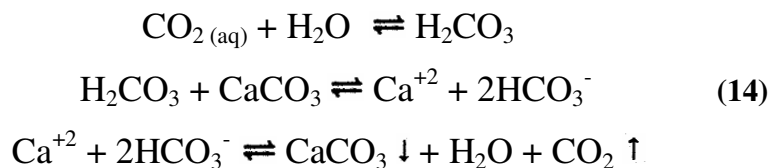
7.1.1 Datação da água subterrânea

A aplicação do método carbono-14 no estudo de águas consiste na medida da atividade específica ^{14}C do carbonato que se encontra nela dissolvida. Contudo, este carbonato pode ter sido originado de diferentes fontes, tanto ativas (possui ^{14}C) quanto inativas (com pouco ou nenhum ^{14}C), fazendo com que a atividade específica inicial (A_0) deste reservatório seja um parâmetro desconhecido, tornando assim o trabalho de datação mais problemático do que o de outros materiais como a matéria orgânica (Costa, 1990).

Diversos métodos têm sido utilizados para determinar o valor de A_0 . Fontes & Garnier (1979) discutem alguns destes métodos, sendo que os melhores são aqueles que tentam compreender os processos que controlam a evolução geoquímica da água subterrânea.

O radiocarbono atinge o aquífero por dissolução direta nas águas de precipitação e pelas interações com o gás carbônico do ar do solo. Os átomos de carbono existentes na águas se apresentam sob diferentes espécies: CO_3^{2-} , HCO_3^- e H_2CO_3 , sendo que para águas com pH próximo de 7,0 a espécie predominante é o íon bicarbonato (Krauskopff, 1973).

Na medida em que o CO_2 -biogênico se dissolve na água levando ^{14}C da matéria orgânica, ela se torna agressiva contra calcários. As diferentes etapas do processo de dissolução e precipitação podem ser descritas através da série de reações químicas a seguir:



Contudo, o ataque ao calcário se faz também através do ácido nítrico e dos ácidos orgânicos. Desse modo, a água subterrânea fica constituída por uma mistura de carbonos de diferentes origens, os quais podem ser divididos em dois grupos:

- Carbono Ativo ou moderno;
- Carbono inativo ou fóssil.

No primeiro grupo, temos o carbonato originado da dissolução do CO_2 do ar do solo, devido a sua origem biogênica ele tem um alto teor de ^{14}C . Faz parte também deste grupo os bicarbonatos e o CO_2 que já vem dissolvidos na chuva, porém eles são de menor relevância por terem uma concentração de CO_2 muito baixa.

No segundo grupo temos os carbonatos que são originados por intemperismo químico de minerais de carbonatos do solo. Eles geralmente contêm pouco ou nenhum ^{14}C .

A água contém assim uma mistura de carbonato ativo e fóssil que pode ter sido afetada por diluição química, isotópica e/ou troca isotópica e por isso é necessário fazer uma correção para se obter sua idade verdadeira. Fenzl (1986) cita que em ambientes quimicamente inertes, onde não ocorre nem dissolução nem precipitação de carbonatos a idade obtida diretamente é a verdadeira. Porém, é difícil encontrar matrizes de aquíferos completamente ausentes de carbonatos, de maneira que as correções sempre terão que ser feitas.

Segundo Mazor (2004), as datações com ^{14}C podem ser complementadas com datações com o trício. Devido à sua meia-vida de 12,5 anos, a sua presença em águas subterrâneas indica os locais de recarga da região. A ausência de trício ocorre em águas com idades pré-1954, podendo as mesmas ser mais jovens do que 30.000 anos, caso possuam uma atividade de ^{14}C .

7.1.1.1 Modelo de Vogel

Com base estatística, Vogel (1970) propôs o valor de 85 pmc (porcentagem de carbono moderno) para a atividade inicial das águas que vão carregar os aquíferos. Como este valor é apenas uma média estimada para a contribuição do carbono de origem orgânica no carbonato dissolvido, faz com que este modelo seja muito grosseiro, podendo assim conduzir a grandes erros. De acordo com este modelo a “idade” da água ou tempo decorrido entre o abastecimento e a medida é:

$$T_a = \frac{8270 \ln(0,85.C_p)}{C_a} \quad (15)$$

Onde:

* C_p é a atividade do padrão;

* C_a é a atividade da amostra.

Os modelos mais precisos, são os que utilizam balanço químico e/ou isotópico para determinar a atividade inicial da amostra de água, conforme estão apresentados a seguir.

7.1.1.2 Modelo de Tamers

Este modelo se fundamenta nos processos de dissolução do carbonato do aquífero pelo CO_2 dissolvido na água, cuja reação química é expressa pela equação (16). Por ser este gás de origem biogênica, metade do íon bicarbonato terá uma atividade específica de ^{14}C do CO_2 do ar solo, enquanto que a outra metade terá uma atividade específica ^{14}C do mineral carbonato das rochas do aquífero. O que permite assim descrever a equação de balanço de massa:

$$(m_{\text{CO}_2} + 0,5m_{\text{HCO}_3^-}).A_g + 0,5(m_{\text{HCO}_3^-}).A_r = (m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-}).A_0 \quad (16)$$

Onde:

* m são as concentrações das diferentes espécies do carbono em molaridades;

* A_g e A_r são as atividades específicas ^{14}C do CO_2 do ar do solo e do mineral carbonato das rochas, geralmente tomados como 100 pmc;

* A_0 é a atividade específica ^{14}C inicial, que pode ser dada por:

$$A_0 = \frac{(m_{\text{CO}_2} + 0,5m_{\text{HCO}_3^-}).A_g + 0,5(m_{\text{HCO}_3^-}).A_r}{m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-}} \quad (17)$$

Admitindo que $A_r = 0$, esta equação se reduz para:

$$A_0 = \frac{(m_{\text{CO}_2} + 0,5m_{\text{HCO}_3^-}).A_g}{m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-}} \quad (18)$$

Segundo Mook (1976), este modelo não considera a adição de outras fontes de carbono para a água subterrânea e despreza as trocas isotópicas entre o bicarbonato formado e o CO_2 do solo, afetando assim na idade da amostra. Os modelos mais realísticos são os que utilizam uma combinação de balanço químico e isotópico, considerando os processos de dissolução e troca isotópica num sistema aberto ou parcialmente fechado (Fontes & Garnier, 1979).

7.1.1.3 Modelo de Ingerson & Pearson

Este modelo, como o anterior, também se fundamenta nos processos de dissolução do carbonato, porém o fator de correção é feito através de um balanço isotópico. Isto é possível por ter cada material um valor característico de $\delta^{13}\text{C}$, o que possibilita conhecer a origem das diversas fontes de carbono presente no carbonato dissolvido e a partir daí, determinar a atividade específica inicial da água. Este balanço isotópico é dado pela equação:

$$(a + b)\delta t^{13} = 0,5b\delta_c^{13} + (0,5 + 0,5a)\delta_c^{13} \quad (19)$$

Onde $a = m_{\text{CO}_2}$, $b = m_{\text{HCO}_3^-}$ e $\delta^{13}\text{C}$ são os respectivos conteúdos isotópicos do carbono. Os índices c, g e t referem-se, respectivamente, ao carbonato, CO_2 do ar do solo e o carbono total.

Desta equação obtém-se a atividade específica inicial, onde se admitiu que o carbonato é inativo:

$$A_{\text{oc}} = \frac{\delta_t^{13} - \delta_c^{13}}{\delta_g^{13} - \delta_c^{13}} \cdot A_g \quad (20)$$

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato sólido são geralmente próximos de zero em relação ao padrão PDB, podendo variar dentro de uma pequena faixa de valores de -2 a 2‰ (PDB), porém as maiores variações de $\delta^{13}\text{C}$ são observados no gás carbônico do ar do solo, por ser o mesmo dependente do tipo de vegetação na área de recarga. Em regiões temperadas o tipo de vegetação mais comum segue o ciclo fotossintético Calvin que tem um valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -25‰ (PDB). Em regiões tropicais muitas plantas seguem o ciclo fotossintético Hatch-Slack que tem valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ de -20‰ (PDB). Como a vegetação pode ter mudado desde o tempo de recarga até o período em que a mesma foi coletada, então o $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 do solo é um parâmetro variável (Fontes & Garnier, 1979).

Este modelo fornece um valor de A_0 mais próximo da realidade, porém tem algumas limitações por não considerar troca isotópica, afetando assim os valores de $\delta^{13}\text{C}$ o qual dificultará na determinação da origem do carbono (Mook, 1972).

8 METODOLOGIA

8.1 COLETA

Segundo o método de Beduschi (2008) para amostras de águas subterrâneas, utiliza-se um Bailer para a amostragem.

Antes da coleta em cada poço, deve-se lavar o Bailer com detergente neutro (concentração de 10%), enxaguado (5 vezes) com água deionizada para descontaminação orgânica, em seguida o Bailer é lavado com ácido clorídrico (concentração de 10%) e enxaguado (5 vezes) novamente água deionizada para descontaminação inorgânica.

Para poços domésticos que possuem sistema de bombeamento de água coleta-se após o funcionamento da bomba por 20 a 30 minutos.

Imediatamente após a coleta, frações de 250 ml são separadas, acondicionadas à baixa temperatura (4° C) e levadas ao laboratório. O vidro com as amostras deve estar completamente cheio e sem bolhas.

8.2 PREPARAÇÃO

8.2.1 Determinação de oxigênio-18

Para determinação da razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, as amostras para análise de concentração isotópica de oxigênio-18, são efetuadas segundo a técnica de equilíbrio isotópico utilizado por Epstein & Mayeda (1953). Segundo essa técnica uma amostra de 5 ml é colocada em um balão de 100 ml ao qual é conectado um sistema de vácuo. É feito o congelamento da amostra e a seguir o vácuo para retirada do ar existente. Uma certa quantidade de CO_2 é admitida para lavagem e novamente é feito o vácuo. A seguir é introduzido CO_2 no sistema, e após ser atingida a pressão do equilíbrio o balão é levado a um sistema sob agitação e temperatura de 25,6° C, onde é submerso. Assim tem lugar então uma reação de troca isotópica até atingir um equilíbrio.



Após o tempo necessário para a troca isotópica (cerca de 9 horas) o CO_2 é separado do vapor de água e analisado, determinando-se a relação $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ entre as moléculas de:

$$\frac{\text{C}^{12} \quad \text{O}^{16} \quad \text{O}^{18}}{\text{C}^{12} \quad \text{O}^{16} \quad \text{O}^{16}} \quad (22)$$

8.2.2 Determinação do deutério

A determinação da concentração isotópica de deutério é efetuada segundo técnicas de Friedman (1953) e Matsui et al (1971). É utilizada cerca de 0,0007ml da água e consiste o processo na passagem de vapor de águas sob urânio metálico aquecido a 600° C. Forma-se então o óxido de urânio (U_2O_3) e desprende-se o hidrogênio. A essa temperatura o urânio não reage com o hidrogênio. O hidrogênio gasoso desprendido é recolhido por um sistema de vácuo a uma “bomba de urânio” reagindo à temperatura ambiente e formando o hidrato de urânio (UH_3). Após o tempo suficiente para essa reação (cerca de 20 minutos) este Hidrato de Urânio é aquecido, desprendendo-se o hidrogênio o qual é coletado em um balão e levado ao espectrômetro, para análise, sendo determinada a relação H^2/H^1 (ou D/H).

8.2.3 Unidades de medida para oxigênio e deutério

As concentrações isotópicas de deutério e oxigênio-18 são apresentadas em unidades de desvio, em relação a um padrão denominado: SMOW (Standard Mean Ocean Water) e expressas em partes por mil (‰) sendo definidas pela relação:

$$\delta = \frac{R_{amostra} - R_{smow}}{R_{smow}} \times 10^3 \quad (23)$$

Sendo que:

$R_{amostra}$ – Representa as relações de D/H ou $^{18}O/^{16}O$ para a amostra.

R_{smow} – Representa as relações de D/H ou $^{18}O/^{16}O$ para o SMOW.

δ – desvio relativo.

Devido às diferenças de tensão de vapor entre as moléculas a serem estudadas, há um fracionamento isotópico durante os processos de evaporação e condensação da água no ciclo hidrológico.

As variações climáticas sazonais de caráter cíclico atuam no fracionamento isotópico da água da chuva Craig (1961) e Dansgaard (1964) apud Tancredi (1976).

A composição isotópica das águas superficiais e subterrâneas dependerá da composição isotópica das precipitações e das características climáticas e hidrogeológicas da bacia hidrográfica considerada.

8.2.4 Determinação de carbono

A determinação da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ é normalmente feita pelo método de evolução gasosa (GEM) e pelo método de precipitação direta (DPM), cujo procedimento é descrito por Yang (1983). Segundo este autor o primeiro método (GEM) não causa grandes fracionamentos isotópicos, sendo mais adequado para os trabalhos de datação com o carbono-14. A utilização de $\delta^{13}\text{C}$ para o estudo de águas subterrâneas, é para fazer as correções das suas idades de carbono-14.

Utiliza-se o mesmo gás de CO_2 usado para a contagem da atividade de carbono 14 para a determinação de $\delta^{13}\text{C}$ do carbono dissolvido na água. O método utilizado na sua extração é semelhante ao GEM.

8.2.5 Preparação e análise de trício

A determinação do teor de trício se faz por contagem interna de gás etano, preparado a partir da amostra de água.

A instalação compreende um sistema de enriquecimento eletrolítico, linha de preparação de amostra de gás e equipamento de contagem. No sistema de enriquecimento, as amostras de água sofrem uma redução de volume de 20 vezes (por eletrólise), proporcionando um enriquecimento prévio, do teor de trício, da ordem de 15.

A amostra enriquecida entra, a seguir, na linha de preparação de gás, produzindo-se inicialmente hidrogênio por reação com magnésio a 600°C e, em seguida, etano, por reação com etileno, catalisado com paládio.

O gás etano obtido é utilizado para o enchimento de um contador proporcional de 2,6 litros, sob pressão de 1400 mm de Hg.

A taxa de desintegração do trício (incorporado ao hidrogênio da amostra) é então determinada e convertida em teor de trício, por calibração prévia do contador.

Uma vantagem da utilização do trício é a sua facilidade de detecção nas análises.

8.3 ANÁLISE

8.3.1 Análise por espectrômetro de massa

O seu princípio de funcionamento será descrito a seguir:

O gás a ser analisado é introduzido no aparelho e ionizado. Esses íons são acelerados por meio de um campo elétrico, até uma velocidade conhecida dada pela equação (24), que foi obtida igualando-se a variação da energia potencial do íon com a variação da energia potencial elétrica do íon com a variação da sua energia cinética:

$$V = \left[\frac{[2qV]}{m} \right]^{1/2} \quad (24)$$

Onde:

- * qV é a variação da energia potencial elétrica do íon;
- * m é a massa do íon;
- * v é a sua velocidade.

O feixe de íons ao atravessar um campo magnético uniforme perpendicular à sua trajetória, descreverá um semicírculo cujo raio é proporcional à sua massa. Em seguida estes íons são detectados num sistema coletor, possibilitando assim, identificar os seus pesos atômicos e moleculares, bem como calcular a sua abundância isotópica.

A relação entre os íons de massa 45 (25) e os de massa 46 (26) são dados através do desvio delta por mil entre as razões isotópicas da amostra e do padrão, pelas equações:

$$\delta m^{45} = \frac{(R_a^{45} - R_p^{45}) \cdot 1000}{R_p^{45}} \quad (25)$$

$$\delta m^{46} = \frac{(R_a^{46} - R_p^{46}) \cdot 1000}{R_p^{46}} \quad (26)$$

É feito uma correção nos δ 's devido às interferências causadas por uma parcela de feixes de íons de massa 44 que atingem o coletor de massa 45 e 46. Esta correção é obtida através de um sistema de equações desenvolvido por Craig (1957), que é mostrado abaixo:

$$\delta^{13}\text{C} = 1,0676\delta\text{m}^{45} - 0,0338\delta^{18}\text{O} \quad (27)$$

$$\delta^{18}\text{O} = 1,00114\delta\text{m}^{46} + 0,009\delta^{13}\text{C} \quad (28)$$

A partir deste sistema, obtemos um novo par de equações (29 e 30), que fornecerá o $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ corrigido. Estas novas equações são apresentadas a seguir:

$$\delta^{13}\text{C} = -0,00338\delta\text{m}^{46} + 1,0676\delta\text{m}^{45} \quad (29)$$

$$\delta^{18}\text{O} = 1,0011\delta\text{m}^{46} + 0,0096\delta\text{m}^{45} \quad (30)$$

9 ESTUDOS DE CASOS

Comumente a ferramenta isotópica pode ser usada no auxílio da gestão hídrica, tais como em dois estudos de caso que foram escolhidos devido a sua relevância e aplicação voltada para a Gestão Hídrica (Pereira et al., 2004; Tancredi, 1976).

9.1 ESTUDO DE CASO DE SÃO LUÍS – MA

(Título: **Medidas Hidroquímicas e Isotópicas em Águas Subterrâneas que Abastecem o Município de São Luís – Maranhão**; Autores: Lucilene Pereira, Maria Marlúcia Freitas Santiago, Luiz Alberto Ribeiro Mendonça, Horst Frischkorn, José Ossian Gadelha de Lima e Josué Mendes Filho).

No primeiro estudo de caso (Pereira et al., 2004), foram realizadas medidas isotópicas em águas subterrâneas no município de São Luís– Maranhão, através de Oxigênio-18 e Deutério, para auxiliar os órgãos competentes como Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), a Gerência Adjunta de Meio Ambiente (GAMA) e o Instituto Municipal de Controle Ambiental (IMCA) contribuindo para identificação da qualidade e condições de recarga das águas subterrâneas na Ilha de São Luís, fornecendo dados e informações importantes na gestão de recursos hídricos subterrâneos na área.

9.1.1 A área

A área possui aproximadamente 586 Km², situa-se na região noroeste da Ilha de São Luís, onde está localizado o município de São Luís (Figura 21).

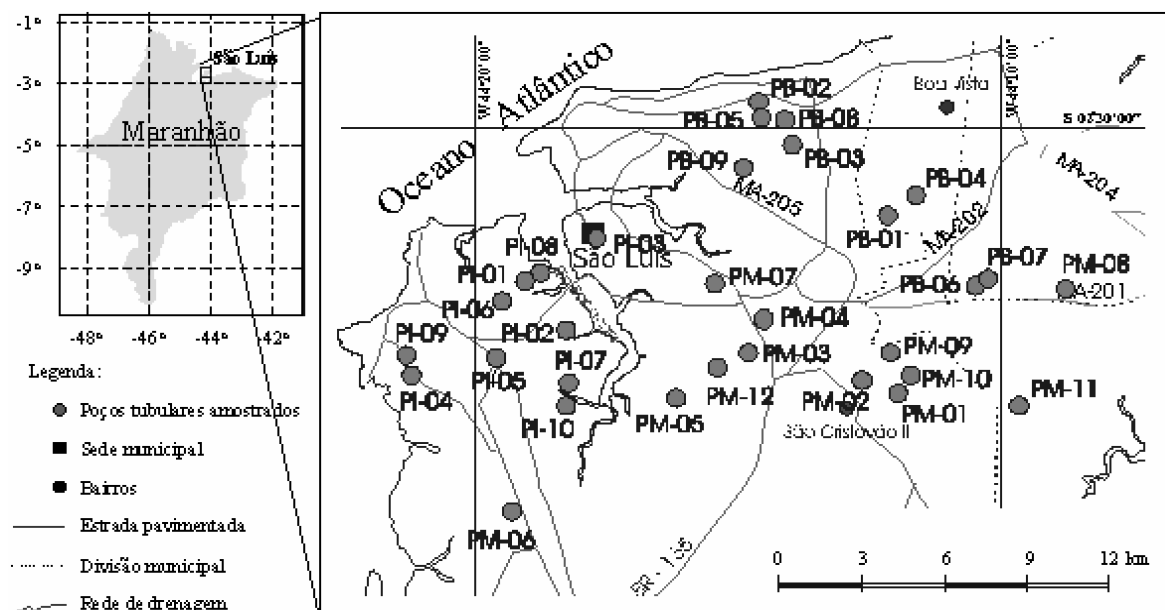


Figura 21 – Mapa de Localização da Área e dos poços amostrados.

Fonte: Pereira et al. (2004).

9.1.2 Principais aquíferos

O sistema hidrogeológico da Ilha de São Luís constitui-se de dois aquíferos: o primeiro, livre, o Aquífero Barreiras, constituído pelos níveis mais arenosos dos depósitos terciários, com espessura variando de 2 a 60 m no sentido oeste/leste, com nível estático das águas muito variável e de boa produtividade, com vazão específica máxima de $3 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$; o segundo, semi-confinado, o Aquífero Itapecuru, constituído de uma sequência de sedimentos areno-argilosos, localizado a 40 m abaixo da superfície, com espessura variando de 20 a 95 m, de baixa produtividade, com vazão específica na faixa de $0,1$ a $1,0 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$. Na base deste aquífero encontra-se uma camada de argila, com cerca de 100 m de espessura, que constitui uma barreira de proteção dos riscos de contaminação por águas salgadas presentes nos aquíferos subjacentes (Sousa, 2000 & Costa, 1995).

9.1.3 Discussão dos Resultados

As águas foram amostradas em 30 poços que captam diferentes aquíferos, em duas etapas, uma no período chuvoso (abril de 2001) e outro no período seco (novembro de

2001). Foram realizados as medidas de oxigênio e deutério em relação ao Standard Mean Ocean Water (SMOW) e o cálculo de excesso de deutério.

As medidas de oxigênio-18 e de deutério foram feitas em amostras coletadas nos aquíferos e da mistura, no período chuvoso e no período seco (Tabelas 4 e 5). Dados de $\delta^{18}\text{O}$ de todos os poços apresentados na Figura 22a mostram faixas muito próximas nos dois aquíferos e que os valores mais baixos são encontrados no aquífero Itapecuru e em algumas águas de mistura. Segundo Pereira et al. (2004), tomando separadamente os valores para o período seco e para o período chuvoso, estes isótopos estão relacionados, respectivamente, pelas equações $\delta^2\text{H} = 7,96\delta^{18}\text{O} + 4,90$ e $\delta^2\text{H} = 8,08\delta^{18}\text{O} + 8,47$ (Figura 22b). Considerando o erro nas medidas isotópicas de $\pm 0,15\text{‰}$, estas retas apresentam o mesmo coeficiente angular da reta meteórica mundial, $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$, que representa amostras que não sofreram evaporação.

Tabela 4 – Resultados das análises químicas da coleta no período chuvoso: poços amostrados, localização, profundidade, e análises isotópicas.

Poço	Coordenadas		Prof. (m)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
	Latitude Sul	Longitude Oeste			
PI – 01	2° 32' 51,51"	44° 18' 51,75"	110	-3,7	-
PI – 02	2° 33' 36,89"	44° 18' 23,52"	79	-4,0	- 26,7
PI – 03	2° 29' 28,40"	44° 14' 45,10"	141	-3,6	-
PI – 04	2° 34' 05,00"	44° 21' 37,09"	80	-4,3	- 29,2
PI – 05	2° 33' 44,81"	44° 19' 27,28"	150	-3,8	-
PI – 06	2° 32' 58,65"	44° 19' 13,87"	103	-3,7	-24,1
PI – 07	2° 34' 25,29"	44° 18' 20,91"	112	-4,2	-29,9
PB – 01	2° 31' 18,59"	44° 12' 57,69"	49	-3,7	-
PB – 02	2° 29' 19,10"	44° 14' 46,97"	112	-3,6	-
PB – 03	2° 29' 58,62"	44° 14' 26,94"	70	-3,7	-24,2
PB – 04	2° 31' 04,34"	44° 12' 31,69"	120	-3,7	-22,9
PB – 05	2° 29' 28,45"	44° 14' 45,87"	110	-3,4	-22,5
PM – 01	2° 34' 33,90"	44° 13' 12,59"	74	-3,7	-24,4
PM – 02	2° 34' 25,17"	44° 13' 18,49"	81	-3,6	-
PM – 03	2° 34' 25,35"	44° 15' 28,63"	58	-3,4	-
PM – 04	2° 33' 54,76"	44° 15' 06,60"	70	-3,3	-
PM – 05	2° 34' 49,48"	44° 16' 22,21"	160	-4,0	-
PM – 06	2° 37' 29,35"	44° 19' 05,01"	78	-3,2	-20,5
PM – 07	2° 32' 56,48"	44° 15' 43,52"	156	-3,5	-24,0
PM – 08	2° 32' 54,72"	44° 10' 22,43"	81	-3,6	-

Fonte: Adaptado de Pereira et al. (2004).

Tabela 5 – Resultados das análises químicas da coleta no período seco: poços amostrados, localização, profundidade, e análises isotópicas.

Poço	Coordenadas		Prof. (m)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
	Latitude Sul	Longitude Oeste			
PI – 01	2° 32' 51,51"	44° 18' 51,75"	110	-3,8	-
PI – 02	2° 33' 36,89"	44° 18' 23,52"	79	-3,8	-22,0
PI – 04	2° 34' 05,00"	44° 21' 37,09"	80	-	-
PI – 05	2° 33' 44,81"	44° 19' 27,28"	150	-3,9	-25,2
PI – 06	2° 32' 58,65"	44° 19' 13,87"	103	-3,9	-
PI – 07	2° 34' 25,29"	44° 18' 20,91"	112	-	-
PI – 08	2° 32' 43,78"	44° 18' 37,28"	80	-4,5	-27,1
PI – 09	2° 33' 55,39"	44° 21' 39,59"	72	-3,6	-18,9
PI – 10	2° 34' 36,65"	44° 18' 22,45"	74	-4,6	-
PB – 01	2° 31' 18,59"	44° 12' 57,69"	49	-	-
PB – 02	2° 29' 19,10"	44° 14' 46,97"	112	-	-
PB – 03	2° 29' 58,62"	44° 14' 26,94"	70	-3,6	-
PB – 04	2° 31' 04,34"	44° 12' 31,69"	120	-4,0	-
PB – 05	2° 29' 28,45"	44° 14' 45,87"	110	-	-
PB – 06	2° 32' 49,92"	44° 11' 33,80"	90	-	-
PB – 07	2° 32' 42,29"	44° 11' 25,48"	90	-3,8	-21,5
PB – 08	2° 29' 36,68"	44° 14' 31,03"	90	-3,5	-20,9
PB – 09	2° 30' 19,13"	44° 15' 07,63"	110	-	-
PM – 01	2° 34' 33,90"	44° 13' 12,59"	74	-3,5	-
PM – 03	2° 34' 25,35"	44° 15' 28,63"	58	-	-
PM – 05	2° 34' 49,48"	44° 16' 22,21"	160	-4,3	-
PM – 06	2° 37' 29,35"	44° 19' 05,01"	78	-3,4	-
PM – 08	2° 32' 54,72"	44° 10' 22,43"	81	-	-
PM – 09	2° 33' 57,33"	44° 13' 16,53"	80	-	-
PM – 10	2° 34' 24,69"	44° 13' 19,01"	80	-	-
PM – 11	2° 34' 47,11"	44° 11' 12,03"	80	-3,6	-20,7
PM – 12	2° 34' 34,74"	44° 15' 54,21"	70	-4,3	-26,4

Fonte: Adaptado de Pereira et al. (2004)

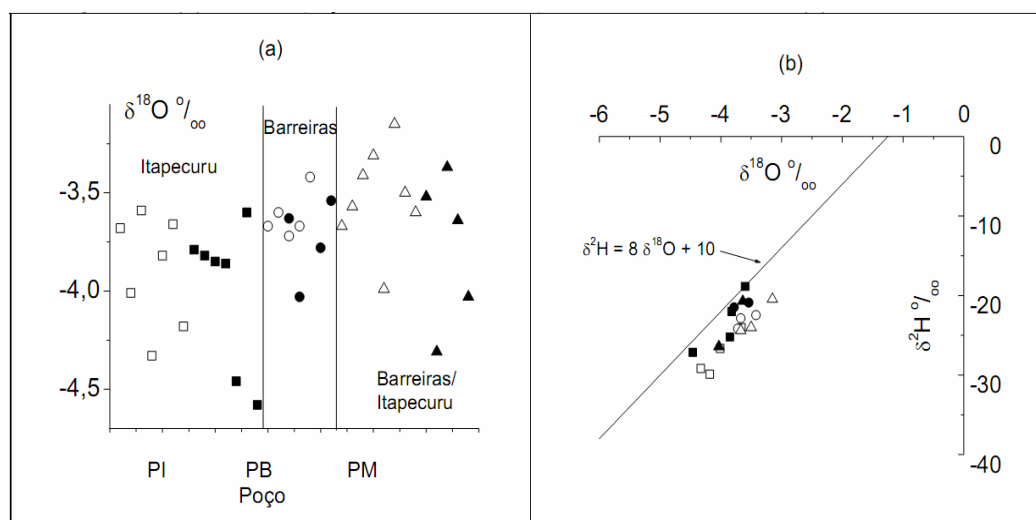


Figura 22 - (a) $\delta^{18}\text{O}$ dos poços amostrados nos períodos chuvoso e seco; (b) $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$.

Fonte: Pereira et al. (2004).

O excesso de deutério, d , definido por Dansgaard (1964) como o desvio na reta meteórica ($d = \delta D - 8 \times \delta^{18}O$), fornece informações adicionais sobre o ciclo da água. O seu valor reflete o fracionamento cinético que acontece durante processos de não-equilíbrio tais como evaporação sobre a superfície de oceano (Merlivat & Jouzel, 1979), que é o principal, e evaporação (Stewart, 1975) e formação (Jouzel & Merlivat, 1984) da chuva abaixo da base das nuvens. O excesso de deutério no vapor, sobre a superfície do oceano, cresce com o aumento da temperatura (por aproximadamente $0,35 \text{ ‰/°C}$) e com a redução da umidade relativa (por aproximadamente $0,43 \text{ ‰/‰}$) (Merlivat & Jouzel, 1979; Johnsen et al., 1989). Segundo Armengaud et al. (1998), ele também fornece informação sobre as condições meteorológicas e sobre a distância das fontes evaporativas que deram origem às chuvas. Desta forma, massas de ar sujeitas a vários episódios consecutivos de condensação e evaporação produzem precipitação com valores elevados de excesso de deutério.

Segundo Pereira et al. (2004), as águas do aquífero Barreiras, Itapecuru e de mistura Barreiras/Itapecuru apresentam efeitos de sazonalidade no excesso de deutério (Tabela 6). Nos períodos chuvoso e seco as médias são de, respectivamente, $5,1 \pm 0,8 \text{ ‰}$ e $8,2 \pm 1,2 \text{ ‰}$. O menor valor no período chuvoso pode ter como causa principal a proximidade da fonte evaporativa formadora das chuvas e como causa secundária, a re-evaporação durante a queda, ou o aumento no teor de umidade no local de origem da precipitação. No período seco, quando as precipitações e o teor de umidade atmosférica são menores e as temperaturas são maiores, observa-se aumento no excesso de deutério nas águas subterrâneas, indicando contribuição da recarga proveniente de chuvas deste período.

Tabela 6 - Valores de oxigênio-18, deutério e excesso de deutério (d).

(Continua)

	Poço	^{18}O	D	d
Período Chuvoso	PI 02	-4,0	-26,6	-5,4
	PI 04	-4,3	-29,2	-5,2
	PI 06	-3,7	-24,1	-5,5
	PI 07	-4,2	-29,9	-3,7
	PB 03	-3,7	-24,2	-5,4
	PB 04	-3,7	-22,9	-6,7
	PB 05	-3,4	-22,5	-4,7
	PM 01	-3,7	-24,4	-5,2
	PM 06	-3,2	-20,5	-5,1
	PM 07	-3,5	-24,0	-4,0

Fonte: Pereira et al, 2004.

Tabela 6 - Valores de oxigênio-18, deutério e excesso de deutério (d).

(Conclusão)

	Poço	^{18}O	D	d
Período Seco	PI 02	-3,8	-22,0	-8,4
	PI 05	-3,9	-25,2	-6,0
	PI 08	-4,5	-27,1	-8,9
	PI 09	-3,6	-18,9	-9,9
	PB 07	-3,8	-21,5	-8,9
	PB 08	-3,5	-20,9	-7,1
	PM 11	-3,6	-20,7	-8,1
	PM 12	-4,3	-26,4	-8,0

Fonte: Pereira et al, 2004

9.1.4 Conclusões

Algumas conclusões a partir das análises isotópicas devem ser consideradas (Pereira et al., 2004):

A recarga dos dois aquíferos é rápida sem permitir evaporação antes de infiltrar; as águas mudam significativamente o caráter químico do período chuvoso para o período seco. A presença de águas, isotopicamente semelhantes, nas duas etapas de coleta mostra que o Itapecuru é semiconfinado permitindo interconexão entre os dois aquíferos.

Os poços exploram, predominantemente, o aquíferos Barreiras. Dos poços que são considerados como explorando água de mistura dos dois aquíferos, somente três deles recebem contribuição significativa do Itapecuru; os demais recebem, praticamente, somente águas do Barreiras.

Os coeficientes angulares das retas de correlação $\delta^2\text{H} \times \delta^{18}\text{O}$ indicam que as amostras não sofreram evaporação. O excesso de deutério apresenta efeito de sazonalidade com menor valor no período chuvoso e mais elevado no período seco, quando as precipitações e o teor de umidade atmosférica são menores e as temperaturas são maiores. O aumento no excesso de deutério nas águas subterrâneas durante o período seco indica contribuição da recarga proveniente de chuvas deste período.

9.2 ESTUDO DE CASO DA REGIÃO DO MARAJÓ

(Título: Hidrologia Isotópica da Região de Marajó, Autor: Antonio Carlos Felice Nicola Saverio Tancredi – Instituto do Desenvolvimento Econômico Social do Pará, IDESP).

Neste segundo estudo de caso (Tancredi, 1976), vale-se ressaltar que a sua análise ocorreu devido à urgência no desenvolvimento socioeconômico da região, cuja dependência estava intimamente ligado ao regime de águas, o trabalho visou à aplicação de técnicas isotópicas a problemas ali existentes, levando a possíveis programas a partir do resultado gerado. É destacado o baixo gradiente hidráulico na região do Marajó, o que contribui para os estudos quanto aos Recursos Hídricos e sua potencialidade na área.

As pesquisas foram realizadas do Arquipélago do Marajó situado ao norte do Estado do Pará, realizados análises de Oxigênio-18 e Deutério, em águas de chuvas, rios e lagos, entre outros, além das águas subterrâneas do Marajó.

9.2.1 A área

Foram realizadas diversas coletas de águas pluviais, superficiais e subterrâneas, sendo destacado no mapa, as coletas de águas subterrâneas (Figura 23).

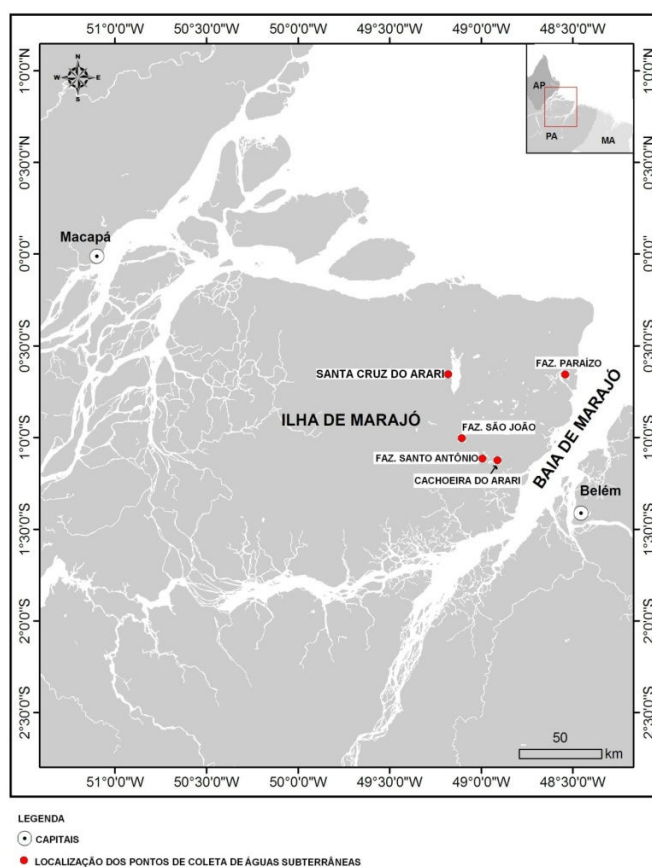


Figura 23 – Mapa de Localização da Área e dos Poços Amostrados.

Fonte: O autor, 2009.

9.2.2 Discussão dos Resultados

Segundo Tancredi (1976), no Marajó, o nível hidrostático da água subterrânea é muito próximo à superfície, situando-se em torno de apenas 3 m de profundidade. O padrão da composição isotópica da água subterrânea é semelhante ao da água pluvial não sendo evidente uma importante homogeneização nos aquíferos superiores (Figura 24 – Fazenda Paraíso).

Nos aquíferos profundos há uma grande homogeneização na composição isotópica (Figura 24 – Stª. Cruz do Arari).

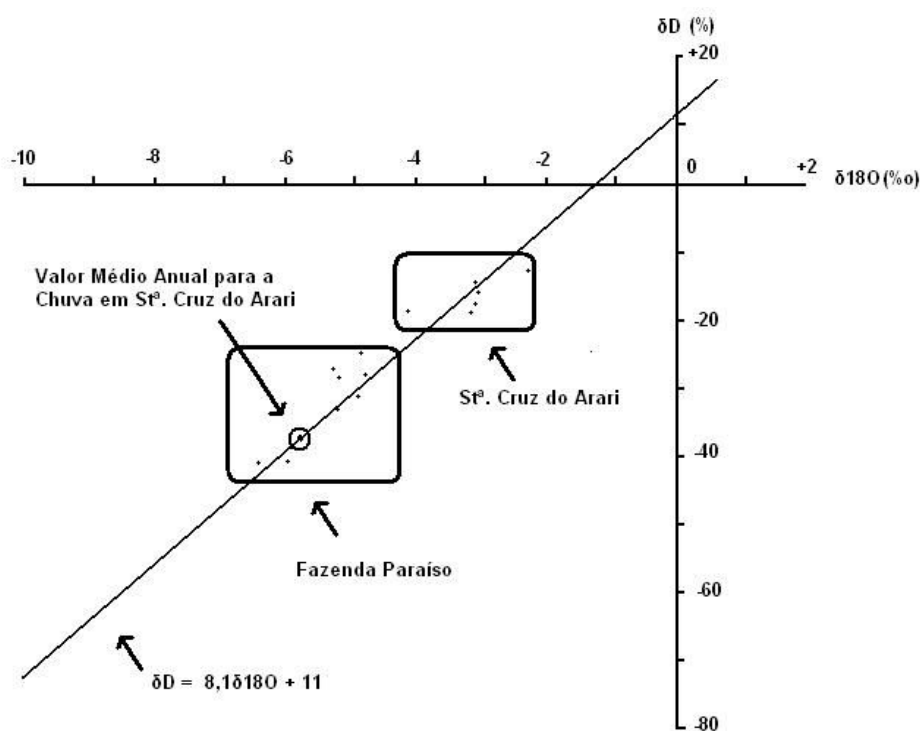


Figura 24 – Relação δ^2D x $\delta^{18}O$ para a água subterrânea em Santa Cruz do Arari captada a 80 m de profundidade, e fazenda paraíso, captada a 5 m de profundidade.

Fonte: Adaptado de Tancredi, 1976.

Podem-se denotar ainda as variações das composições isotópicas da chuva em Cachoeira do Arari e da água subterrânea em dois poços escavada próximos. A resposta do aquífero é evidenciada pelo contraste da precipitação leves nos meses de abril de 1973 e fevereiro de 1974 (Figura 25). Ocorrendo em determinado tempo a infiltração desta água relativamente leve nas amostras de água dos poços.

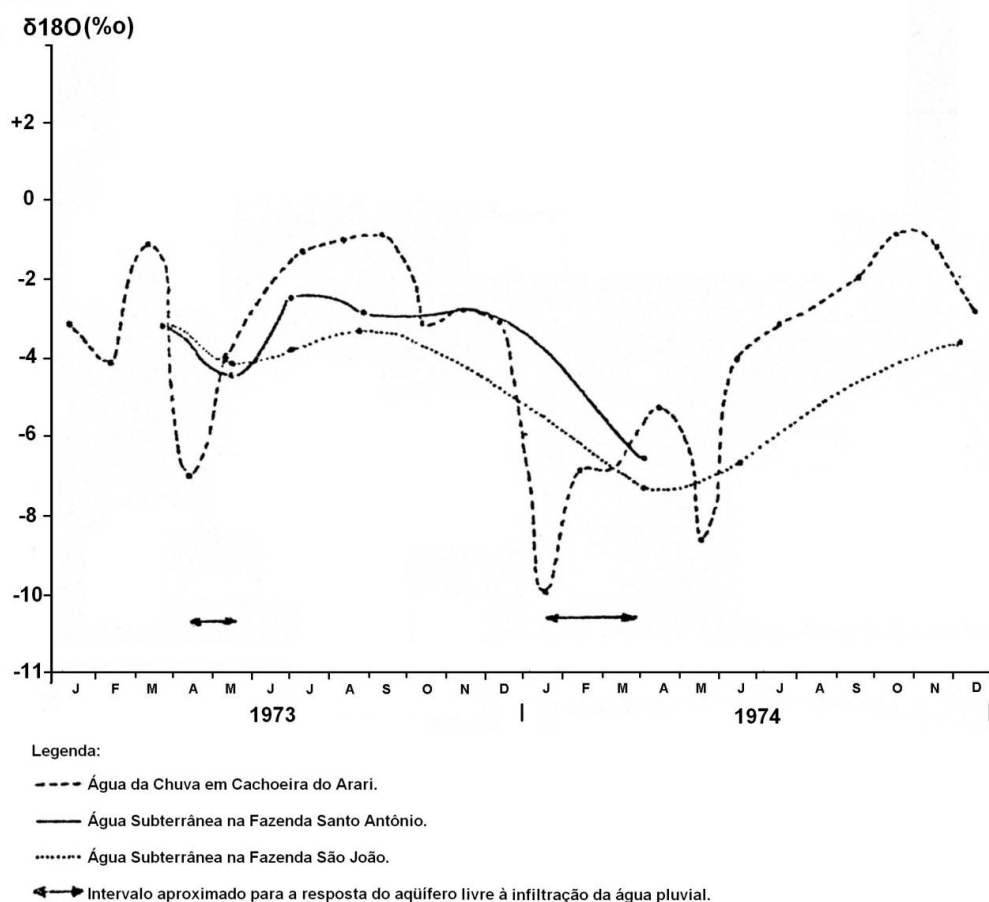


Figura 25 – Variação Sazonal de $\delta^2\text{D} \times \delta^{18}\text{O}$ na Água Pluvial em Cachoeira do Arari e na Água Subterrânea em dois poços escavados próximos.

Fonte: Adaptado de Tancredi, 1976.

9.2.3 Conclusões

Os autores chegaram a duas conclusões básicas:

A composição isotópica da águas subterrânea segue o padrão geral da água meteórica da região. Isto é, há uma homogeneização da composição isotópica nos aquíferos mais profundos, captados a 80 m e também a composição isotópica relativamente mais pesada pode ser causada por recargas de regimes climáticos diferentes.

As concentrações isotópicas de chuvas leves evidenciam zonas de recarga em aquíferos superficiais e com resposta de infiltração em poços escavados, neste caso, podendo as técnicas isotópicas ser ferramenta útil como traçador.

10 A INSERÇÃO DA FERRAMENTA ISOTÓPICA NA GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

10.1 PLANEJAMENTO E GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

O histórico deste tema traduz sua importância no cenário nacional. Pode-se ver o avanço conseguido desde as primeiras discussões sobre a reforma do setor, a inclusão do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos na Constituição de 1988, até a aprovação da Lei 9.433 em 8/01/1997, estabelecendo a Política Nacional de Recursos Hídricos e instituindo o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Em julho de 2000, o sistema se agiliza e amadurece, é aprovada a criação da Agência Nacional de Águas – ANA. A água passa, definitivamente, a incorporar a agenda política brasileira.

Em situação de abundância, a água é tratada como um bem livre e sem valor econômico Barth et al. (1987). Com o crescimento da demanda, começam a surgir conflitos de usos e de usuários da água, e assim, a necessidade de seu gerenciamento como bem econômico, ao qual deve ser atribuído o justo valor.

Uma forma eficiente de evitar e administrar estes conflitos é a gestão integrada do uso, controle e conservação dos recursos hídricos, destacada por Lanna (1993). Este processo envolve a consideração de uma grande diversidade de objetivos e usos da água bem como de alternativas.

Segundo Lanna (1993), o planejamento dos recursos hídricos, face às várias condicionantes sócio-econômicas, ambientais e legais intervenientes no processo, caracteriza-se por ser uma atividade complexa envolvendo grande número de disciplinas e que deverá ser realizado por equipes multi e interdisciplinares. Além disso, continua o autor, a importância estratégica da exploração destes recursos não permite que sua gestão seja executada de forma eficiente para a sociedade através da sua admissão em propriedade privada, razão pela qual a Constituição Brasileira atribuiu à União e aos Estados a propriedade e gestão dos recursos hídricos, respectivamente.

O termo Gestão, conforme definição de Lanna (1993) é “uma atividade analítica voltada à formação de princípios e diretrizes, ao preparo de documentos orientadores e normativos, à estruturação de sistemas gerenciais e à tomada de decisões que tem como

objetivo final promover o inventário, uso, controle e proteção dos recursos hídricos” (Figura 26).

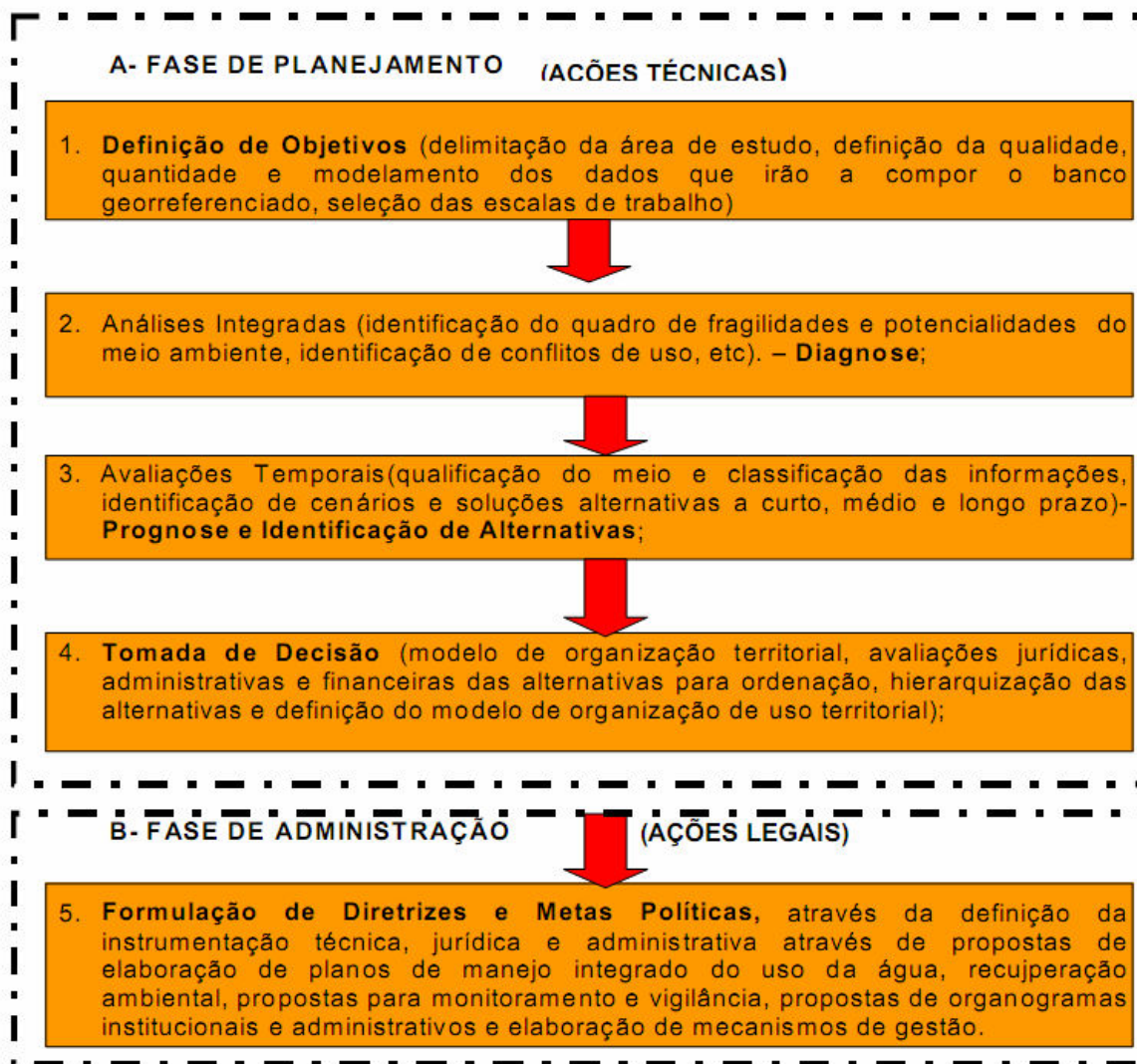


Figura 26 - Fases do processo de gestão.

Fonte: Barth et al.,1987.

Feitosa (2000) coloca a gestão do uso dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos como ferramenta fundamental para a solução dos conflitos de uso. Afirma o autor que, dentre vários desafios no aproveitamento criterioso destes recursos, há necessidade de se planejar e administrar, tanto os diversos usos quanto a proteção dos mananciais. A escassez dos recursos hídricos leva à necessidade de implantação de

instrumentos técnicos e legais que disciplinem e ajustem as demandas às disponibilidades. Este conjunto de ações é definido como gestão de uso destes recursos. Barth et al. (1987) define gestão como o desenvolvimento de processos que levam a sociedade a planejar o aproveitamento e o controle dos recursos hídricos, administrar a implantação das obras e medidas recomendadas, controlando assim as variáveis que possam afastar os efeitos nocivos ao planejado. A gestão dos recursos hídricos, portanto, realiza-se mediante procedimentos integrados de planejamento e administração. Esta visão integradora, respeitando as disponibilidades e peculiaridades dos recursos hídricos é considerada como fundamental nesta área. A gestão de um sistema aquífero significa buscar os objetivos definidos pelas variáveis de decisão, no sentido de atender as demandas e assegurar a qualidade do manancial, dentro dos limites impostos pelas características de recarga transporte e descarga ou outras interações naturais ou artificiais.

A geoquímica isotópica pode ser usada em estudos de barragens, infiltrações, fugas, misturas de águas, sendo parâmetros importantes na gestão dos recursos hídricos.

10.2 EXEMPLO DE GESTÃO HÍDRICA UTILIZANDO COMO FERRAMENTA A GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

(Título: “Plano de Gestão Participativa dos Aquíferos da Bacia Potiguar, Estado do Ceará”, Autor: Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos COGERH – Ceará).

Destaca-se através do projeto acima citado, um importante exemplo de Gestão Hídrica com a contribuição dos isótopos ambientais. O Governo do Estado do Ceará através da Política de Gestão dos Recursos Hídricos, considerando a importância da água subterrânea, percebeu a necessidade de monitorar esse recurso na Chapada do Apodi. Desta forma, foi elaborado o **Plano de Gestão Participativa**, com informações que possibilitassem conhecer o comportamento hidrogeológico e hidroquímico dos aquíferos explorados.

A chapada do Apodi possui uma área de 5.200 Km², sendo que, 35% estão inseridos no Estado do Ceará e 65% pertencem ao Rio Grande do Norte. É uma região propícia à agricultura irrigada de frutas tropicais pela disponibilidade de terrenos constituídos por

cambissolos, formados pela decomposição dos calcários e latossolos resultantes do intemperismo dos arenitos; insolação e temperatura.

A principal fonte de água para irrigação é proveniente dos aquíferos Açu e Jandaíra, sendo este último o mais explorado. O aquífero Açu é confinado pelos calcários da Formação Jandaíra e ocupa uma área de 3.764 Km². De acordo com a Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte, o aquífero Jandaíra tem espessura que varia de 50 a 250 metros, é um aquífero do tipo livre e de fácil exploração por poços tubulares que chegam a profundidades de 100 metros. O aquífero Açu é captado por poços que chegam a uma profundidade máxima de 1.000 metros.

O projeto que atualmente encontra-se em fase inicial de execução, contempla várias atividades de hidrogeologia na região da Chapada do Apodi, no território cearense, tais como cadastro de poços tubulares e fontes, levantamento de dados hidrogeológicos, monitoramento de poços específicos, fiscalização dos usos dos recursos hídricos, mobilização social e uma proposta de Plano de Gestão participativa para os aquíferos citados.

10.2.1 A área

A área do projeto abrange 4.200 Km² e situa-se na região Leste do Estado do Ceará (Figura 27), na divisa com o Estado do Rio Grande do Norte. Compreende parte da Bacia Sedimentar Potiguar (porção cearense):

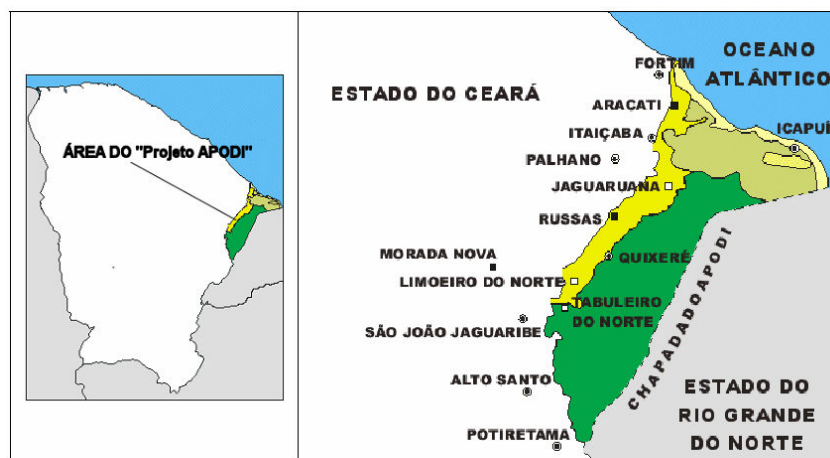


Figura 27 – Área de Monitoramento Quantitativo e Qualitativo.

Fonte: COGERH (2007).

Desde 2001, empresas internacionais instalaram-se com o objetivo de cultivar frutas tropicais, estes empreendimentos exploram os aquíferos Jandaíra e Açu sem uma fiscalização efetiva de órgãos governamentais. Desta forma, é necessário conhecer a condições atuais dos recursos hídricos subterrâneos na região, visando à utilização sustentável dos aquíferos envolvidos.

Vários projetos de agricultura irrigada estão sendo implantados naquela região, e novos empreendimentos poderão surgir utilizando água subterrânea e/ou superficial. Portanto, faz-se necessária e premente uma ação dirigida para avaliação dos recursos hídricos subterrâneos através do monitoramento constante da variação quantitativa (níveis de água e vazão) e qualitativa (identificação de poluentes).

10.2.2 Metodologia

As atividades dividem-se em vários seguimentos tais quais estudos hidrológicos, hidrogeológicos e hidroquímicos na rede de poços escolhidas na região de Apodi. Há também, análises físico-químicas, bacteriológicas, isótopos, metais pesados e agrotóxicos.

As análises isotópicas de H e O, tem por objetivo a identificação de áreas de recarga do aquífero.

Subseqüentemente foram realizados tratamentos estatísticos referente às profundidades, vazões exploradas, níveis e usos da água, sentido do fluxo, bem como as outras análises realizadas.

Poços com maior produção foram escolhidos como constituintes da rede de monitoramento.

No caso dos Isótopos ambientais o projeto prevê coleta de 120 amostras para análise isotópicas (oxigênio-18 e deutério) nas águas de chuvas, dos poços e do rio (Jaguaribe, braços Quixeré) para estabelecer a origem da recarga dos aquíferos Jandaíra e Açu e interação rio/aquífero.

E assim, construindo um modelo de gestão participativa, apontando alternativas gerenciais para um processo participativo de gestão dos aquíferos, levando em consideração a realidade local e o respeito às formas de organizações existentes, numa perspectiva de um modelo que contemple as questões relativas ao uso, controle e conservação da água; o

aproveitamento sustentável do aquífero; o controle nas perfurações dos poços; a articulação institucional; a integração com o Sistema Integrado de Gestão de Recursos Hídricos – SIGERH (Conselho Estadual de Recursos Hídricos – CONERH, Secretaria de Recursos Hídricos – SRH, Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos – COGERH e Comitês de Bacia) e a sensibilização da população para a importância do uso desse recurso de forma sustentável.

10.2.3 Ações de Mobilização Social

A Gestão Participativa dos Aquíferos atinge diretamente o setor social, sendo adotados procedimentos, diretrizes e ações, exemplificadas abaixo:

10.2.3.1 Procedimentos

- Conhecer a realidade local identificando as organizações existentes e seus respectivos níveis de organização e o trabalho institucional que já vem sendo realizado com as mesmas;
- Respeitar as especificidades de cada realidade, enquanto espaço de negociação social, com o intuito de resolver eventuais conflitos que venham a ocorrer devido aos múltiplos usos da água;
- Dotar os usuários de informações técnicas para que possam ter uma visão global e integrada da problemática do uso da água subterrânea;
- Capacitar os usuários de água, para que estes possam acompanhar as ações governamentais e colaborar com o processo de gestão participativa da água, principalmente no que tange a implementação dos instrumentos de gestão participativa.

10.2.3.2 Diretrizes

- Planejamento participativo em todas as fases da implementação do modelo;

- Participação dos comitês em todas as etapas, tendo em vista que o comitê é o organismo consultivo e deliberativo do Sistema Estadual de Recursos Hídricos no âmbito da bacia hidrográfica;

- Estimulação do processo de organização dos usuários tendo em vista a co-gestão participativa dos Aquíferos;

- Desenvolvimento das ações com os usuários que visem o planejamento e o monitoramento dos recursos hídricos;

- Incentivo da participação dos usuários nos Comitês de Bacias;

- Capacitação dos usuários para o manejo sustentável dos aquíferos;

- Promoção de ações de sensibilização, conscientização e educação ambiental;

- Levantamento detalhado das comunidades que vivem na área do aquífero;

- Transparência nas decisões e encaminhamentos;

- Construção de uma estrutura colegiada, articulada com os comitês, que se constitua no espaço de negociação social para as definições necessárias para o uso sustentável dos aquíferos.

10.2.3.3 Ações

Para o desenvolvimento do processo de mobilização social, com a perspectiva da construção da gestão participativa compartilhada, são necessárias as execuções das seguintes ações:

- 1 – Diagnóstico Institucional/Organizacional da Área do Projeto;

- 2 – Identificação das comunidades que usam água subterrânea para abastecimento humano;

- 3 – Elaboração e impressão de cartilha para os usuários (4.000);

- 4 – Elaboração e impressão de folder do projeto (2.500);

- 5 – Reunião conjunta dos Comitês do Baixo e do Médio Jaguaribe, para apresentação do Projeto e sobre água subterrânea;

- 6 – Reunião com usuários da Chapada do Apodi;

- 7 – Definição de uma Comissão Provisória de Usuários para acompanhamento do projeto;

8 – Disponibilização para os usuários proprietários dos poços monitorados, dos dados quantitativos e qualitativos;

9 – Palestras informativas (usuários e escolas): “Uso, Controle e Conservação da Água Subterrânea” e “A Gestão participativa de Recursos Hídricos no Ceará (Instrumentos de Gestão participativa)”;

10 - Seminário para apresentação dos resultados do projeto.

10.2.4 Plano de gestão participativa dos aquíferos

A partir dos conhecimentos consolidados pelos estudos hidrogeológicos executados, principalmente no que diz respeito aos volumes de água explorados, regime de bombeamento dos poços, área de recarga (através dos isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio) e estimativa de reservas renováveis, torna-se viável o Plano de Gestão Participativa que permita exercer o controle sobre a exploração de cada aquífero na região.

O Plano de Gestão proposto deve contemplar os seguintes pontos:

- Diretrizes e Ações para Licença de construção de poço e Outorga de uso da água;
- Diretrizes e ações para a fiscalização, que se constitui num importante instrumento de gestão participativa dos recursos hídricos.

10.3 A GEOQUÍMICA ISOTÓPICA COMO FERRAMENTA NO AUXÍLIO DA GESTÃO DE AQUÍFEROS: CONSIDERAÇÕES COMPLEMENTARES

Segundo Cavalcante (1998) o recurso hídrico é um vetor de extrema importância no desenvolvimento da humanidade. Desta forma, aumentos populacionais e aumento de demanda prejudicam os reservatórios de águas subterrâneas e não conseguem atender a demanda solicitada.

A geoquímica isotópica auxilia em diversos sentidos na gestão hídrica, como já exemplificado em estudos de caso anteriormente citados e de forma geral no estudo de sua mensuração e possibilidades de campos de aplicação.

Pode-se avaliar de forma abrangente suas diversas aplicações tais como:

Em contexto de crescente demanda, o uso das águas subterrâneas torna-se importante, como nos períodos de estiagem, onde o volume de água superficial diminui consideravelmente, conhecer as características da água, suas áreas de recarga são de vital importância para seu correto uso, nos limites aceitáveis, para sua preservação para as comunidades futuras.

Assim, análises químicas da água tornam-se imprescindíveis como auxílio no entendimento dos resultados das análises isotópicas (origem e traçamento das águas), desta forma, tornando-se mais uma ferramenta de variável de decisão no auxílio da gestão de recursos hídricos.

Com a identificação das zonas de recarga, pode-se nortear o planejamento e gestão da água, impedindo extrapolação da demanda para a respectiva oferta de recursos hídricos subterrâneos.

Salienta-se o caráter da renovabilidade destas águas subterrâneas e dos sentidos de fluxo, os quais são importantes no planejamento e gestão dos recursos hídricos. Saber o sentido do fluxo, pode atrair a atenção na coerente disposição de empreendimentos ou potenciais poluidores em locais estratégicos, como zonas urbanas e de potencial expansão.

A avaliação isotópica mostra mesmo que de forma indireta contaminações, ao mostrar misturas de aquíferos livres ou semiconfinados com as águas superficiais, vale-se ressaltar a necessidade de análises físico-químicos e bacteriológicos para comprovação e direcionamento do uso.

Para zonas urbanas, além da questão da extrapolação e contaminação, há necessidade da questão do conhecimento da administração pública sobre os seus aquíferos, e o potencial de abastecimento da cidade, adotando estratégias e políticas coerentes com a sua potencialidade hídrica, evitando escassez hídrica subterrânea.

A contaminação de águas é objeto de estudo importante em ambientes urbanos, principalmente a precariedade do sistema de saneamento brasileiro, gerando ambientes subterrâneos contaminados e inapropriados para o uso e consumo. As ferramentas isotópicas, juntamente com análises hidrogeoquímicas poderiam embasar projetos através da aquisição de dados, conhecimento do seu potencial hídrico subterrâneo, bem como em processos de controle e remediação de aquíferos contaminados.

Ressalta-se, também, a utilização do estudo isotópico, tais como D, O, T, C, para análise de infiltração de água, potencialidades de uma região, tempo de residência da água, a fim de fomentar mesmo que de forma auxiliar políticas de gestão que busquem diminuir o estresse hídrico de uma determinada região, sendo alternativa para o desenvolvimento de uma comunidade, tanto no aspecto social, como no econômico e de conscientização ambiental, de suas vantagens e limitações que o sistema hídrico, quer seja superficial e subterrâneo os forneçam.

11 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os isótopos ambientais demonstram ser excelentes traçadores de água, como em sistemas subterrâneos, revelando zonas de recarga e regimes climáticos o qual se encontraram (regimes de evaporações).

Os isótopos estáveis de H e O, são comumente usados nos estudos hídricos superficiais e subterrâneos como revelador de zonas de recargas, estudos climáticos, bem como traçadores, sendo usado em escala mundial, também, os isótopos de Trício e Carbono.

Para datação de águas subterrâneas é necessário avaliar o período que busca ser empregado, o Trício deve ser empregado em escalas de tempo mais curtas, enquanto o Carbono para paleoáguas que datam de ordem cronológica mais antiga.

O método de datação por trício mostrou-se com limitações devido o tempo curto de meia-vida, bem como características de sucessivas recargas, porém não se deve desprezar a sua utilidade para lugares bastante estudados, bem como método comparativo de análise, análise de infiltrações, além do qual há possibilidade de datação através da datação por Trício-³He.

O método do Carbono possui a vantagem da avaliação das águas subterrâneas, bem como análise do meio biótico, podendo ser ferramenta importante de paleoáguas, e remontagem de paleoclimas. Entretanto, em aquíferos carbonáticos há o risco da dissolução do carbono, podendo ocorrer à datação da rocha em detrimento da datação da água.

A metodologia isotópica destaca-se por ser uma alternativa interessante e de forma geral, eficaz no auxílio à gestão hídrica, servindo de apoio para zonas urbanas, no auxílio da correta exploração.

Os estudos de caso mostram algumas das utilidades das ferramentas isotópicas na gestão hídrica, porém estudos hidroquímicos são importantes como suportes e fundamentação na análise de águas.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA (AIEA). 1967. *Isotopes in Hydrology*. 740 p. (Technical Report N°. 73).
- ARMENGAUD, A.; KOSTER, R.; JOUZEL, J.; CIAIS, P. 1998. Deuterium excess in Greenland snow: analysis with simple and complex models. *Journal Geophysical Research*, 103: 8947 – 8953.
- BARTH, F.T. et al. 1987. *Modelos para Gerenciamento de Recursos Hídricos*. São Paulo: Nobel/ABRH, Coleção ABRH, v. 1.
- BATISTA, J.R.X.; SANTIAGO, M.M.F.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J.; FOSTER, M. 1998. *Isótopos ambientais na água subterrânea de Picos - PI*. In: CONG. BRAS. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10, São Paulo. ABAS, CD-ROM.
- BEDUSCHI, C.E. 2008. *Caracterização isotópica dos componentes do ciclo hidrológico em quatro sub-bacias pertencentes à bacia do rio Piracicaba – SP*. Piracicaba. 97 p.
- BREDENKAMP, D.B.; SCHUTTE, J.M; DU TOIT, G.J. 1974. Recharge of a dolomitic aquifer as determined from tritium profiles. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*. AIEA, Vienna, 1, 73-96.
- CAMPOS, M.M. 1971. *Levantamento preliminar de teores de trítio em águas do Nordeste brasileiro*. Relatório do IPR, Belo Horizonte. 10p.
- CARNEIRO, C.E.C.D.; SANTIAGO, M.M.F; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J.; FOSTER, M. 1998. *Oxigênio-18, Deutério e condutividade elétrica para caracterização da água subterrânea no vale do Gurguéia*. In: CONG. BRAS. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10., 1998, São Paulo. CD-ROM. São Paulo, ABAS.

CAVALCANTE, I.N. 1998. *Fundamentos Hidrogeológicos para a Gestão Integrada de Recursos Hídricos na Região Metropolitana de Fortaleza*. Estado do Ceará. Tese de Doutorado. IG/USP, São Paulo, 164 p.

CLARK, I.; FRITZ, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York, CRC Press. 328p.

COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS – COGERH. 2007. *Plano de Gestão Participativa dos Aquíferos da Bacia Potiguar*. Estado do Ceará.

COSTA, Ivan. 1990. *Hidrologia Isotópica de Águas Subterrâneas na Região de Cipó – BA*. Instituto de Geofísica. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia. 76p.

COSTA, W. D. 1995. *Água subterrânea e o desenvolvimento sustentável do semi-árido nordestino*. In: Projeto Áridas: uma estratégia de desenvolvimento sustentável para o Nordeste. Brasília: Secretaria de Planejamento, Orçamento e Coordenação da Presidência da República.

CRAIG, H. 1953. *The geochemistry of the stable carbon isotopes*. Geochim. Cosmochim. Acta, 3: 53-92.

CRAIG, H. 1954. Carbon-13 in plants and the relationships between ^{13}C e ^{14}C variations in nature. The journal of geology, vol. 62, 2, p 115-149.

CRAIG, H. 1957. *Isotopic standards for carbon and oxygen and connection factors for Mass Spectrometric analysis of carbon dioxide*. Geochim. Cosmochem. Acta, 12: 133-149.

CRAIG, H. 1961. *Isotopic variations in meteoric Waters*. Scienc, Washington, v. 133, p. 1702-1708.

DALL'OLIO, A.; SALATI, E.; AZEVEDO, C.T.; MATSUI, E. 1979. Modelo de fracionamento isotópico da água na bacia Amazônica (Primeira aproximação). *Acta Amazônica*, 9: 675-687.

DANSGAARD, W. 1964. *Stable isotopes in precipitation*. Tellus, Copenhagen, 16: 436-469.

EPSTEIN, S.; MAYEDA, T. 1953. Variation of oxygen-18 Content of Water from Natural Sources. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, London, 4: 213-224.

FAURE, G. 1977. *Principle of isotopic geology*. John Willey & Sons Incorporated, New York.

FEITOSA, F.A.C, 2000. *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações*. CPRM.

FENZL, N. 1986. *Introdução a hidrogeoquímica*. Editora Universitária, UFBA.

FERREIRA, F.A.; REBOUÇAS, A.C.; GAT, J.R.; MAZOR, E. 1969. *Preliminary Isotope survey of water sources in Northeastern Brazil*. SUDENE, Spec. Report 18p.

FONTES, J.C.; GARNIER, J.M. 1979. *Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: A review of the existing model and a new approach*. Water Resource Research, 2: 399-413.

FONTES, J.C. 1980. *Environmental isotopes in groundwater hydrology*. In: Handbook of environmental isotope geochemistry, vol 1. The terrestrial environment. Elsevier Scientific Publishing Company, New York. p 75-140.

FRIEDMAN, I. 1953. *Deuterium Content of Natural Waters and Other Substances*. Geochim. et Cosmochim. Acta, London, 4: 80-103.

FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.F.; SERJO, A.N. 1989. *Isotope study of wells in crystalline rock of the semi-arid northeast of Brazil*. In: REGIONAL SEMINAR FOR LATIN AMERICA ON THE USE OF ISOTOPE TECHNIQUES IN HYDROLOGY, 1989, Ciudad de México. Abstracts... Ciudad de México, OIEA, p. 73-89.

FRITZ, P.; FONTES, J. Ch. (eds.). 1980. *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Elsevier, Amsterdam. 322 p.

GAT, J.R.; MAZOR, E.; MERCADO, A. 1968. *Aplicações potenciais de técnicas isotópicas e geoquímicas aos problemas hidrológicos do Nordeste brasileiro*. Relatório à Comissão de Energia Atômica e à SUDENE. 28p.

GAT, J. 1971. *Comment on the stable isotopic method in regional groundwater investigations*. Water Resource Research, v.7, n.4, p. 980-993.

GAT J.R.; GONFIANTINI, R. 1981. *Stable isotope hydrology: Deuterium and oxygen-18 in the water cycle*. Vienna. OIEA. (Techn. Report series N° 210).

GAT, J.R. 1996. *Oxygen and hydrogen isotopes in hydrologic cycle*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, Palo Alto, v.24, p. 225-262.

GONFIANTINI, R.; DINCER, T; DEREKOY, A.M. 1974. *Environmental isotope hydrology in the Honda region*. Algeria. In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, AIEA, Vienna. 1, 293-316.

GONFIANTINI, R. 1985. On the isotopic composition of precipitation in tropical stations. *Acta Amazonica*, 15: 121-139.

INGERSON, E.; PEARSON, E.J. 1964. *Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ^{14}C method*. In: Recent researches in the fields of hydrosphere, Atmosphere and nuclear geochemistry, Maruzen Co. LTDA., Tokyo, p 263-283.

JOHNSEN, S. J.; DANSGAARD, W.; WHITE, J. W. C. 1989. The origin of arctic precipitation under present and glacial conditions. *Tellus*, 41B, 452-468.

JOUZEL, J.; MERLIVAT, L. 1984. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal Geophysical Research*, 89: 11749 – 11757.

KIMMELMANN, A.A.; SILVA, R.B.G.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. 1986. *Hidrologia isotópica e química do aquífero Botucatu - Bacia do Paraná - Brasil*. In: CONG. BRAS. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 4, 1986, Brasília, DF. Anais. Brasília, ABAS, p. 1-25.

KIMMELMANN, A.A.; YOSHINAGA, S.; MURAKAMI, H.; MATTOS, J.A. 1987. *Novos aspectos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas termominerais de Águas de São Pedro no estado de São Paulo*. In: SIMP. BRAS. REC. HÍDRICOS, 7, 1987, Salvador. Anais. Salvador, ABRH. p. 26-35.

KIMMELMANN, A.A.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. 1988. ^{14}C dating of the Botucatu aquifer system in Brazil. In: INST. RADIOCARBON CONF., 13 Dubrovnik, Iugoslávia. Abstracts. Dubrovnik, p. 110.

KIMMELMANN, A.A.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F.; SILVA, R.B.G. 1989. *Isotopic study of the Botucatu aquifer system in the brazilian portion of the Paraná basin*. In: REGIONAL SEMINAR FOR LATIN AMERICA ON THE USE OF ISOTOPE TECHNIQUES IN HYDROLOGY, 1989, Ciudad de México. Abstracts. Ciudad de México, OIEA, p. 51-71.

KRAUSKOPFF, K.B. 1973. *Introdução à Geoquímica: Tradução de Michel Laudo e Paulo S.C. Bozan*, São Paulo, Polígono, Editora da USP.

LANNA, A.E. 1993. *Hidrologia - Ciência e aplicação*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. v.4: elementos de estatística e probabilidades: p. 79-164.

LEOPOLDO, P.R.; MATSUI, E.; SOUSA, A.P.; SALATI, E. 1980. Fracionamento isotópico aplicado ao estudo de evapotranspiração. *Energia Nuclear e Agricultura*, 2: 57-70.

LEOPOLDO, P.R.; MATSUI, E.; SALATI, E.; FRANKEN, W.; RIBEIRO, M.N.G. 1982. Composição isotópica da água de chuva e da água do solo em floresta amazônica do tipo terra firme, região de Manaus. *Acta Amazônica*, 12: 7-13.

LEOPOLDO, P.R.; MATSUI, E.; FOLONI, L.L.; SALATI, E. 1984. Variação dos valores de dD e d¹⁸O em água de folha durante o processo de evapotranspiração. *Energia Nuclear e Agricultura*, 6: 3-18.

MARTINELLI, L.A. et al (Ed.). 2009. *Isótopos Estáveis em Estudos Ambientais*. (Em preparação).

MATSUI, E. et al. 1971. *Medida de Variação Natural da Relação D/H em Amostras D'águas*. Boletim Científico. CENA, 001, Piracicaba, 31 p.

MATSUI, E.; SALATI, E.; BRINKMANN, W.L.F.; FRIEDMAN, J. 1972. Vazões relativas dos rios Negro e Solimões através das concentrações de ¹⁸O. *Acta Amazônica*, 2: 31-46.

MATSUI, E.; AZEVEDO, C.T.; SALATI, E. 1980. Distribuição de deutério (²H) nas águas superficiais e subterrâneas no Brasil. *Energia Nuclear e Agricultura*, 2: 149-165.

MATSUI, E.; SALATI, E.; RIBEIRO, M.N.G.; REIS, C.M.; TANCREDI, A.C.S.N.F.; GAT, J.R. 1983. Precipitation in the Central Amazon basin: - The isotopic composition of rain and atmospheric moisture at Belém and Manaus. *Acta Amazônica*, 13: 307-369.

MAZOR, E.; VERHAGEN, B.T.; NEGRENENU, E. 1974. *Hot springs of the igneous terrain of Swaziland*. In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, AIEA, Vienna, 2, 29-47.

MAZOR, E.; NATIV, R. 1983. Dissolved ions, stable isotopes and radioactive isotopes and noble gases in thermal waters of South Africa. *Journal of Hydrology*, 63: 315-329.

MAZOR, E. 2004. *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*. Third Edition. United States. 452 p.

MERLIVAT, L., JOUZEL, J. 1979. Global climatic interpretation of the Deuterium-Oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal Geophysical Research*, 84: 5029 – 5033.

MOOK, W.G. 1972. The reconstruction of the initial ^{14}C content of groundwater from the chemical and isotopic composition on radiocarbon dating, vol. 1. *Royal Society of New Zealand*, Wellington, p 342-352.

MOOK, W.G. 1976. *The dissolution-exchange model for dating groundwater with ^{14}C* . In: Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in groundwater hydrology, AIEA, Vienna, p 213-225.

MORTATTI, J.; MARTINELLI, L.A; MATSUI, E.; VICTORIA, R.L.; RICHEY, J.E. 1987. Isotopic variation of oxygen in the water of river Solimões/Amazon and its main tributaries. *Energia Nuclear e Agricultura*, 8: 14-23.

ODUM, E.P. 1988. *Ecologia*. Rio de Janeiro: Guanabara. 434 p.

PAYNE, B.R.; YURTSEVER, Y. 1974. *Environmental isotopes as a hydrogeological tool in Nicaragua*. In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, AIEA, Vienna, 1, 193-202.

PAYNE, B.R.; QUIJANO, L.; LATORRED, C.D. 1980. *Study of the leakage between two aquifers in Hermosillo, Mexico, using environmental isotopes*. In: Arid-Zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques, AIEA, Vienna, 113-130.

PEARSON, G.N. 1974. *Tritium data from groundwater in the Kristianstad plain, southern Sweden*. In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, AIEA, Vienna, 1, 45-56.

PEREIRA, L.; SANTIAGO, M.M.F.S.; MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; Lima, J.O.G de. Mendes Filho, J. 2004. Medidas hidroquímicas e isotópicas em águas subterrâneas que abastecem o município de São Luís – Maranhão. *Rev. Águas Subterrâneas*. n. 18. Rio de Janeiro. p 103-119.

PRADO, E.B.; BEDMAR, A P. 1976. Aportación de diversas técnicas isotópicas al estudio hidrogeológico de la cuenca de Maranhão (Brasil). *Hidrologia*, abr/jul: 65-79.

POVINEC, P. 1983. *Short-term variations in radiocarbon concentration with the 11-year solar cycle*. In: Radiocarbon, v. 25, n.2. Minze Stuiver and Renee Kra, New Haven, Connecticut, p 259-266.

REBOUÇAS, A. C. 1994. *Fundamentos de Gestão de Aquíferos*. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE HIDROLOGIA SUBTERRÂNEA, 2., Santiago. ALSUD. Curso Pré-Congresso. Santiago/Chile. 35 p.

REIS, C.M.; TANCREDI, A.C.F.N.S.; MATSUI, E.; SALATI, E. 1977. Caracterização das águas da região de Marajó através de concentrações de ^{18}O e D. *Acta Amazônica*, 7: 209-222.

SALATI, E.; LEAL, J.M.; CAMPOS, M.M. 1979a. *Isótopos ambientais aplicados a um estudo hidrogeológico do Nordeste brasileiro*. Recife, SUDENE. Série Hidrogeologia, n. 58. 55p.

SALATI, E.; DALL'OLIO, A.; MATSUI, E.; GAT, J.R. 1979b. Recycling of water in the Amazon basin: an isotopic study. *Water Resources Research*, 15: 1250-1258.

SALATI, E.; MATSUI, E.; LEAL, J.M.; FRITZ, P. 1980. *Utilization of natural isotopes in the study of salinization of the waters in the Pajeu River Valley, northeast Brazil*. In: *Arid-Zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques*, AIEA. Vienna, 133-151.

SANTIAGO, M.F.; FRISHKORN, H.; SEREJO, A.N. 1990. *Estudo isotópico das águas do Cariri*. In: CONG. BRAS. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 4, 1986, Porto Alegre. Anais. Porto Alegre, ABAS, p.338-342.

SCHLOSSER, P.; STUTE, M.; DÖRR, H.; SONNTAG, C.; MÜNICH, K.O. 1988. Tritium/³He dating of shallow groundwater. *Earth and Planetary Sci. Lett.* 89: 353-362.

SILVA, R.B.G.; KIMMELMANN, A.A.; REBOUÇAS, A.C. 1985. *Estudo hidrogeoquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu - resultados parciais para a região norte da bacia do Paraná*. In: SIMP. REG. DE GEOLOGIA, 5, 1985, São Paulo. Atas São Paulo. v.2. p. 489-502.

SILVA, C.M.S.V.; SANTIAGO, M.F.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J. 1996. *Distinção entre águas dos aluviões e águas profundas nos municípios de Crato e Juazeiro do Norte - CE*. CD-ROM. In: CONG. BRAS. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 9, 1996, Salvador. CD-ROM São Paulo, ABAS.

SILVEIRA, C.; SILVA, G. 2002. *O uso de Isótopos Ambientais em Estudos Hidrogeológicos no Brasil: Uma Resenha Crítica*. Anuário do Instituto de Geociências. Rio de Janeiro. p. 25-43.

SODDY, F. 1913. The radioelements and the periodic law. *Chemistry News, Chevy Chase*, v. 107, p. 97.

SONNTAG, C.; KLIZSCH, E.; LOHNERT, E.P. et al. 1979. *Paleoclimatic information from deuterium and oxygen-18 in carbon-14 dated north Saharian groundwaters*. In: *Isotope Hydrology*, 1978, AIEA, Vienna, 2, 569-581.

SOUSA, S. B. 2000. *Sistema Aquífero da Ilha do Maranhão*. I Congresso Mundial Integrado de Águas Subterrâneas, Fortaleza/CE, ABAS-CDROM.

STAHL, W.; AUST, H.; DOUNAS, A. 1974. *Origin of artesian and thermal waters determined by oxygen, hydrogen and carbon isotope analyses of water samples from the Sperkhios Valley, Greece*. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology* AIEA, Vienna, 1: 317-339.

STEWART, M. K. 1975. Stable isotope fractionation due to evaporation and isotopic exchange of falling water drops: Application to atmospheric processes and evaporation of lakes. *Journal of Geophysical Research*, 80: 1133 – 1146.

STUIVER, M.; POLACH, H. 1977. Discussion reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*, v. 19, n. 3, p 355-363.

TANCREDI, A. C. F. N. S. 1976. *Hidrologia Isotópica da Região de Marajó*. Instituto do Desenvolvimento Econômico e Social do Pará – IDESP. Pará. 30 p.

VOGEL, J.C. 1970. *Carbon-14 dating of groundwaters*. In: *Isotope hydrology*. AIEA, Vienna, p 225-239.

YANG, I.C. 1983. *Evaluation of direct-precipitation methods for radiocarbon dating of groundwater*. In “Radiocarbon, vol. 25, nº 2”, Minze Stuiver and Renee Kra Haven, Connecticut, p 511-518.