

ISÓTOPOS AMBIENTAIS APLICADOS AO ESTUDO
DOS RECURSOS HÍDRICOS SUBTERRÂNEOS

ADELBANI BRAZ DA SILVA* e MARLUCIA FREITAS SANTIAGO**

RESUMO--Os isótopos ambientais que estão envolvidos no ciclo hidrológico constituem-se excelentes traçadores no estudo de recursos hídricos subterrâneos. Sua distribuição na superfície da terra depende principalmente das condições climáticas e é pouco afetada por reações no terreno. A sua utilização na pesquisa da água subterrânea é complementar às diversas técnicas de prospecção hidrogeológica, principalmente à Geohidroquímica, sendo muito útil quando utilizada juntamente com os métodos convencionais.

ABSTRACT--The environmental isotopes that are involved in the hydrologic cycle constitute excellent tracers in the study of groundwater resources. The distribution of these isotopes on the earth surface depends principally on the climatological conditions and slightly on the reactions in the soil. The utilization of environmental isotopes in groundwater research is complementary to the other techniques of hydrogeological prospection, principally to hydrochemistry; the environmental isotopes being most useful when utilized in conjunction with conventional methods.

INTRODUÇÃO

Os isótopos ambientais que estão envolvidos no ciclo hidrológico vêm sendo empregados, nos últimos anos, como traçadores naturais nos estudos dos recursos hídricos subterrâneos. Os principais isótopos utilizados são o deutério (^2H), o oxigênio-18 (^{18}O), o trítio (^3H), o carbono-14 (^{14}C) e, secundariamente, enxofre-34 (^{34}S), radônio-222 (^{222}Rn), silício-32 (^{32}Si) e outros.

A utilização de isótopos ambientais é complementar às diversas técnicas de prospecção hidrogeológica, principalmente à Geohidroquímica. A distribuição dos isótopos ambientais depende de fatores climatológicos e é pouco influenciado por reações no terreno, onde as trocas isotópicas são raras. Assim, o estudo com isótopos oferece um caminho mais fácil para interpretação dos resultados do que a análise do conteúdo dos íons dissolvidos na água que pode modificar-se durante a circulação subterrânea em conse-

* Professor de Hidrogeologia da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, e geólogo da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC. Caixa Postal 2306 CEP 30.000 - Belo Horizonte, MG.

** Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Caixa Postal 3004, 60.000 - Fortaleza, CE.

quência de reações químicas com o terreno. A interpretação dos resultados isotópicos deve ser feita juntamente com as hipóteses existentes sobre o funcionamento do aquífero utilizando dados hidrogeológicos, geohidrogeológicos e geohidroquímicos convencionais. De outra maneira é difícil obter-se interpretações corretas e válidas.

Finalmente, as variações naturais ou de ações controladas na qualidade química, na temperatura, no conteúdo de isótopos estáveis juntamente com a desintegração de substâncias radioativas ambientais permitem determinar o tempo transcorrido desde a infiltração da água até sua descarga, isto é, o seu tempo de residência no aquífero.

Serão descritas as principais propriedades e aplicações de isótopos naturais em Hidrogeologia subterrânea e também os principais trabalhos realizados no Brasil com esta técnica tendo em vista apresentar uma visão geral do método àqueles que não tiveram contato com esta técnica ou não têm fácil acesso à bibliografia especializada.

ISÓTOPOS AMBIENTAIS

As variações nas concentrações dos isótopos ambientais estáveis e radioativos são utilizadas com muito êxito em diferentes domínios da Hidrologia subterrânea. Os Quadros 1 e 2 apresentam uma sinótese de alguns núclídeos usados, a eficiência da aplicação do método isotópico e as propriedades físicas dos radionúclídeos utilizados para a datação de amostras de água.

Dentre os isótopos estáveis destacam-se o oxigênio-18 e o deutério que são parte integrante da molécula de água tornando-se os traçadores naturais ideais para o estudo da Hidrologia. As combinações dos isótopos de hidrogênio e do oxigênio para formar moléculas de água, aquelas que apresentam uma abundância com interesse prático são $H_2^{18}O$ (99,7%), $H_2^{16}O$ (0,20%) e $2HH^{16}O$ (0,032%).

Os isótopos radioativos mais utilizados na datação da água são o carbono-14 e o trítio; o primeiro, utilizado para datações de alguns séculos até 30.000 ou 40.000 anos e o segundo, para águas modernas até algumas dezenas de anos.

Atualmente, as medidas de composição isotópica não são expressas em valores absolutos mas em δ por mil em relação a um padrão universal, sendo,

$$\delta \text{ ‰} = \frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}}{R_{\text{padrão}}} 10^3$$

onde, $R = \frac{2}{1}H/H, \frac{18}{16}O/O$ ou $\frac{13}{12}C/C$ para o padrão ou para a amostra.

Nas medidas de oxigênio-18 e de deutério o padrão utilizado é o SMOW (Standard Mean Ocean Water) (CRAIG, 1961b) e nas medidas de carbono-13 o padrão é o PDB (Belemnite da América da Formação Pee Dee do Cretáceo da Carolina do Sul). As determinações das razões R dos isótopos estáveis são feitas por espectrometria de massa.

Os teores de carbono-14 são usualmente expressos em percentagem do moderno em relação ao padrão ácido oxálico distribuído pela National Bureau of Standards (USA). Por convenção o valor 100% moderno corresponde a 95% da atividade deste padrão e refere-se ao

Nuclídeo	Uso	Meia-vida	Componente químico principal	Concentração em águas naturais (10^{-6}) (somente isótopos ambientais)
^2H	E	estável	$^1\text{H}^2\text{HO}$	$^2\text{H}/^1\text{H}$: 90-170
^3H	E, T	12,35a	$^1\text{H}^3\text{HO}$	$^3\text{H}/^1\text{H}$: 0- 110^{-7}
^{13}C	E	estável	$(\text{H}^{13}\text{CO}_2)^{-13}\text{CO}_2$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: 10500-11300
^{14}C	E	5730 a	$(\text{H}^{14}\text{CO}_2)^{-14}\text{CO}_2$	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$: 0- $1,210^{-6}$
^{18}O	E	estável	H_2^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$: 1880-2010
^{24}Na	T	15,0 h	Na I	-
^{51}Cr	T	27,7 d	^{51}Cr -EDTA	-
^{60}Co	T	5,27a	$\text{K}_3^{60}\text{Co}(\text{CN})_6$	-
^{82}Br	T	25,34h	$\text{NH}_4^{82}\text{Br}$	-
^{85}Kr	E, T	10,7 a	^{85}Kr	$^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$: 0- 10^{-5}
^{131}I	T	8,04d	Na ^{131}I	-

QUADRO 01 - Sinópsse de alguns nuclídeos usados na Hidrologia como traçadores artificiais (T) e como isótopos ambientais (E) (MOSER, 1980).

Aplicação isotópica	Isótopos ambientais		Traçadores artificiais		Pesquisas radioativas
	$^2\text{H}, ^{18}\text{O}$	$^3\text{H}, ^{14}\text{C}$	Piezômetros	Outras experiências	
<u>Águas superficiais</u>					
descarga, dispersão	o	o		x	
acumulação em lagos	x	x		o	
evaporação em lagos	x	x			
transporte de sedimentos				x	o
Hidrologia glacial	x	x		o	x
<u>Água subterrânea</u>					
zona não saturada		x		x	o
idade da água	x	x	x	o	
tipos de água subterrânea	x	x	x		
fluxo de água subterrânea, velocidade, direção			x	x	
<u>Interrelação</u>					
precipitação, escoamento águas superficiais, subterrâneas.	x	x	x	x	
	x	x	x	x	

QUADRO 02 - Sinópsse do estado atual de aplicação do método isotópico na Hidrologia (MOSER, 1980).
x - muito eficaz o - resultados eficientes

ano de 1950 que por definição passa a ser o ano zero. Este padrão apresenta uma atividade específica de 14,24 desintegrações por minuto por grama de carbono.

O teor em trício nas águas naturais é expresso em unidades de trício, UT, considerando que 1 UT corresponde a um átomo de trício para 10^{18} átomos de hidrogênio por litro de água.

As medidas de carbono-14 e de trício são feitas utilizando contadores proporcionais à gás ou cintilação líquida. No caso do trício, na maioria das vezes é necessário um enriquecimento eletrolítico anterior quando a atividade da amostra é muito baixa.

Oxigênio-18 e deutério

Processos físico-químicos provocam comportamentos diferentes dos isótopos de um mesmo elemento por causa de suas diferentes massas. As mudanças de fase são os processos mais importantes os maiores responsáveis pelo fracionamento isotópico.

Durante a evaporação, a água residual se enriquece em isótopos pesados tornando o vapor relativamente mais leve e durante a condensação a fase líquida torna-se relativamente mais rica em isótopos pesados de que o vapor residual. Estes dois processos fazem com que sucessivas condensações de mesmo vapor sejam mais e mais pobres em isótopos pesados como acontece nas precipitações.

Os isótopos, oxigênio-18 e deutério, contidos nas chuvas são influenciados por uma complexa mistura de fatores geológicos e meteorológicos. A concentração desses isótopos decresce quando aumenta a quantidade de chuva, a altitude e a distância do mar. Verifica-se também que as concentrações desses isótopos decrescem com a latitude e apresentam nas chuvas de verão valores maiores do que nas de inverno.

O principal fator que controla os processos de trocas isotópicas é a temperatura e o seu efeito é muito importante na concentração das águas de chuva que têm o seu valor aumentado com o aumento da temperatura.

Se nenhum fator determinar modificações na composição isotópica da água pluvial durante sua infiltração no solo, deve-se esperar que a composição isotópica da água subterrânea seja a mesma da água de precipitação que a originou.

Se as águas pluviais penetrassem imediatamente no solo para recarregar os reservatórios de água subterrânea, estas apresentariam uma composição isotópica que deveria ser a média ponderada das composições isotópicas das precipitações. No entanto, diversos fatores podem determinar modificações na composição isotópica das águas subterrâneas, dentre os quais, o mais importante é a evaporação que pode ocorrer desde a precipitação até atingir profundidades nas quais o efeito de evaporação torna-se desprezível. Em alguns casos, é necessário levar em consideração a influência de outros fatores, entre os quais, pode-se citar:

- a) mistura com água de origens não meteorica;
- b) influência de águas fósseis, isto é, massas de água de origem meteorica, porém precipitada quando eram outras as condições climáticas da região;
- c) trocas isotópicas entre a água e a rocha dos aquíferos.

A maioria das águas de precipitação do globo terrestre apresenta uma relação constante entre as concentrações de ^{18}O e ^2H da da pela expressão (CRAIG, 1961a):

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$$

Quando as águas sofrem evaporação apresentam-se mais ricas em deutério e em oxigênio-18 e a relação anterior apresenta um coeficiente menor, em torno de 5, conhecida como reta de evaporação.

O diagrama oxigênio-18-deutério com amostras de águas subterrâneas, permite obter informações importantes sobre a água de recarga. Variações nos valores de oxigênio-18 e de deutério numa da da área indicam uma recarga heterogênea, ausência de mistura e falta de homogeneização mesmo que os valores satisfaçam à reta teórica.

Como o excesso de deutério - definido como $\delta^2\text{H} - 8 \delta^{18}\text{O}$ - nas precipitações de origem oceânica é igual a 10, diferentes valores de excesso de deutério em águas subterrâneas podem ser explicados através de três processos: trocas com rochas, águas antigas e evaporação (FONTES et alii, 1979).

Águas antigas precipitadas em condições climáticas diferentes das atuais produzem um excesso de deutério menor do que 10, mas sua presença só pode ser confirmada se além das medidas de isótopos estáveis forem feitas determinações de trítio e de carbono-14. Valores de excesso de deutério menores do que zero são típicos de evaporação cinética indicando uma atmosfera não saturada durante o processo (FONTES et alii, 1979).

Trocas isotópicas entre a água e os silicatos tendem a enriquecê-la em oxigênio-18 enquanto que o teor de deutério permanece constante.

A relação entre o oxigênio-18 e a condutividade - que expressa a quantidade de sais dissolvidos - é uma ferramenta importante para caracterizar a recarga de um lençol subterrâneo. FONTES et alii (1979) utilizaram esta relação para o estudo do Maciço de Monte Branco chegando à seguinte conclusão: águas de granito que não sofreram evaporação, ou seja, com excesso de deutério superior a 9 apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}$ diretamente proporcionais à condutividade, ou seja, baixos teores de oxigênio-18 correspondem a baixos valores de condutividade. Como as águas com baixos teores de oxigênio-18 são águas mais profundas, isto é, que não sofreram evaporação, deve-se admitir que em rochas graníticas a mineralização da água não é adquirida durante a passagem pela rocha, ou seja, a circulação nestas rochas é muito rápida.

Em zonas áridas a evaporação da chuva durante a sua queda, produz um aumento em ^2H e ^{18}O que deve ser considerado na interpretação dos resultados. Estas variações dependem da época do ano e da intensidade e duração da chuva. As pequenas variações estacionais de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ na recarga são rapidamente suavizadas durante a infiltração desde que não haja perturbações artificiais ou misturas com outras águas. Assim, as águas subterrâneas têm composição isotópica quase estável.

Quando o aquífero é recarregado por rios, lagos, barragens ou canais, sua composição isotópica pode ser muito diferente daquela da área de recarga por chuva; geralmente os valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ são mais altos o que pode servir para identificar sua origem.

Em princípio, a composição isotópica da água não é alterada durante a sua permanência no aquífero desde que não exista a mistura com outras águas; há exceção para o ^{18}O que interage com o

oxigênio dos minerais do terreno se a temperatura for elevada como em certas águas hidrotermais profundas. Neste caso, o deutério é apenas alterado.

Trício

O trício é o isótopo radioativo do hidrogênio com massa 3, meia vida 12,26 anos e emite radiação beta. Encontra-se na atmosfera e provém de reações nucleares do oxigênio e do nitrogênio com diversos componentes dos raios cósmicos, especialmente neutrons e protons. Além desta origem natural, os testes termocucleares efetuados a partir de 1953 aumentaram sensivelmente sua concentração na atmosfera.

A produção natural de trício na estratosfera não é uniforme mas distribuída em várias faixas por latitudes. Depois de formado, ele alcança a superfície terrestre como água triciada através das precipitações. Sua concentração nas águas pluviais é muito variável dependendo da quantidade precipitada (LIBBY, 1963); no entanto, é possível observar efeitos de latitude e de longitude.

Nos valores correspondentes à uma mesma latitude verifica-se que a concentração de trício na água da chuva é maior nos continentes do que no litoral, efeito produzido pela diluição com a unidade do mar. Observa-se também que quanto mais alta a localidade de maior é a concentração nas águas pluviais.

Estes efeitos são restritos a cada hemisfério uma vez que o trício produzido permaneça praticamente confinado dentro do hemisfério de produção.

Os testes nucleares aumentaram descontinuadamente a concentração de trício na atmosfera tornando-o excelente traçador para a circulação de água na atmosfera. As concentrações nas chuvas antes das explosões nucleares variavam entre 5 e 10 UT (ROETHER, 1967). Com os testes nucleares a partir de 1953, a concentração aumentou atingindo o máximo em 1963. Como as explosões nucleares se concentraram no hemisfério norte, em abril de 1963 águas de chuva em Whitehorse, Canadá, atingiram o valor de 10.000 UT (THATCHER et alii, 1964). No hemisfério sul os valores foram sempre mais baixos apresentando uma média de 15 UT em comparação com o valor médio no hemisfério norte, para o mesmo ano, entre 4.000 e 5.000 UT.

Esta informação, embora qualitativa, é muitas vezes relevante para o hidrogeólogo confirmar hipóteses formuladas sobre o regime de escoamento de um aquífero.

Todo o trício ambiental que ocorre em águas subterrâneas, provém direta ou indiretamente de águas de chuvas. O teor em 1963 apresentado pelas águas de chuva, permitiu a realização de numerosos estudos para verificar principalmente: o tempo de trânsito de águas subterrâneas; a velocidade de fluxo; a velocidade de infiltração da água de chuva na região não saturada; a interconexão entre aquíferos e o tempo de residência do trício na atmosfera.

Para interpretar as concentrações de trício em aquíferos um dos modelos mais utilizados é o de renovação, tipo exponencial, também chamado de boa mistura (CUSTÓDIO e LLAMAS, 1976; SIEGENTHALER et alii, 1970). Trata-se de um modelo interpretativo que supõe o aquífero em equilíbrio e portanto com recarga igual à descarga. Considera-se também que a recarga anual média se mantém constante

e o tempo da mistura de cada fração de recarga é pequeno comparado com o tempo de renovação da água. Seja, C e C₀: concentrações de trício no aquífero e na água de recarga, respectivamente, V: volume d'água armazenado (m³), R: taxa de recarga (m³/ano), λ: constante de decaimento do trício igual a 0,0563 anos⁻¹.

A concentração de trício na recarga é uma função de tempo e é chamada função de entrada e o balanço deste isótopo no aquífero pode ser expresso da seguinte forma:

$$RC_0(t) - RC(t) - \lambda VC(t) = V \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

Entradas - Saídas - Perdas = Acumulação

O termo $\lambda VC(t)$ corresponde às perdas por desintegração radioativa. Como o tempo de renovação t_R é definido pela relação $t_R = V/R$, a equação de balanço anterior toma a forma:

$$\frac{1}{t_R} [C_0(t) - C(t)] - \lambda C(t) = \frac{dC}{dt}$$

cujas soluções são:

$$C(t) = \frac{1}{t_R} \int_0^t C_0(t') \exp \left[\left(\lambda + \frac{1}{t_R} \right) (t-t') \right] dt \quad (2)$$

Na qual t é o tempo atual e o termo $(t - t')$, de sinal negativo, representa a idade de cada uma das frações de água que compõem a mistura atual do aquífero.

A condição de boa mistura não se cumpre para todo o aquífero, nas sim para pequenas áreas do mesmo. Considera-se que cada poço é representativo de uma pequena fração do aquífero na qual se cumpre esta condição. Portanto, o valor médio dos tempos de renovação obtidos para um número elevado de poços pode ser considerado representativo do aquífero.

A utilização da equação (2) consiste em transformá-la num somatório de "N" termos, sendo "N" igual ao número de anos transcorridos desde o início das explosões termonucleares (1953) até o momento atual. Considera-se que a contribuição das águas de recarga anteriores a 1953 ou 1955 é desprezível comparadas com a contribuição dos anos seguintes. Primeiramente, fixa-se na equação (2) um valor determinado de t_R e calcula-se o valor de $C(t)$ a partir do somatório obtido com todos os valores de $C_0(t')$ correspondente a incrementos negativos de tempo $(t - t')$, onde $C_0(t')$ é a concentração da chuva local no tempo t' . Da mesma forma, calculam-se novos valores de $C(t)$ para tempos de renovação diferentes. Com estes resultados constrói-se uma curva de concentração de trício com o tempo de residência que será utilizada para determinação de t_R das águas analisadas; assim, medindo-se uma concentração C na água de um poço da região determina-se na curva padrão o valor do tempo de residência correspondente.

Na interpretação dos teores de trício das águas subterrâneas deve-se tomar cuidado com a evolução da concentração de trício da atmosfera da área de estudo. Devido às explosões termonucleares estes teores podem variar de aquífero para aquífero e de ponto a ponto num mesmo aquífero.

De uma maneira geral podem ocorrer três casos:

1) Água subterrânea com pouco trício (<2 UT) -- Significa que esta água é anterior a 1953 ocorrendo em muitos aquíferos confinados

dos. No caso de aquíferos livres, a baixa concentração de trício pode ser devido a uma pequena recarga longe do ponto amostrado; ocorre normalmente em zonas áridas ou semi-áridas onde a precipitação é pequena e há grande perda por evapotranspiração.

2) O conteúdo de trício é variável com o tempo--Neste caso, grande quantidade da água anterior a 1953 está presente no ponto amostrado. A variação do conteúdo em trício implica num pequeno tempo de circulação da água no aquífero, da ordem de poucos anos, após o que há boa mistura e a oscilação desaparece.

Outra hipótese é a de que a água do ponto amostrado provém de duas fontes; uma, de água sem trício, por exemplo, de circulação profunda e outra, de água mais recente, com trício de circulação mais superficial. A quantidade relativa dessas duas águas varia com o tempo refletindo a mudança do conteúdo de trício.

3) A quantidade de trício é apreciável e não varia com o tempo--As águas novas do aquífero são bem misturadas e, dependendo da quantidade de trício, pode-se estimar se ele tem grande reserva ou não pode ser intensivamente explorado.

Carbono-14

O carbono-14 é um isótopo radioativo emissor de partículas beta negativo de baixa energia, com meia vida de 5.730 anos e constante de decaimento $1,21 \times 10^{-4}$ anos⁻¹. É formado na atmosfera pela interação de neutrons dos raios cósmicos com o nitrogênio. Posteriormente, é oxidado para CO₂ que se fixa nos organismos. A água dissolve este CO₂ como também o procedente da decomposição da matéria orgânica, e desse modo se incorpora ao ciclo da água.

As explosões termonucleares aumentaram a concentração de ¹⁴C na atmosfera, principalmente no hemisfério norte, onde dobrou em 1963; no hemisfério sul o aumento foi da ordem de 60%. Estas variações são importantes apenas quando são medidas amostras de águas recentes.

O uso de carbono-14 para a datação baseia-se no seguinte princípio. Os organismos vivos através de trocas de carbono com o meio ambiente, adquirem no equilíbrio uma atividade de carbono-14 igual à da atmosfera. Com a morte, cessa a troca de carbono e sua atividade específica decresce com a meia-vida do carbono-14. O método não é tão simples quando utilizado para datação de águas.

O princípio do método de datação de água subterrânea baseia-se no fato de que o CO₂ na zona do solo contendo ¹⁴C pode ser carregado para o lençol subterrâneo durante a infiltração das águas de precipitações. Utilizando o decaimento radioativo, é possível determinar o tempo decorrido desde a entrada de água no reservatório até a data da amostragem, ou seja, o seu tempo de residência, uma vez que terminada a recarga do aquífero cessa também o suprimento de carbono moderno.

Como o dióxido de carbono na zona do solo está em equilíbrio com o CO₂ da atmosfera, a atividade inicial de ¹⁴C quando ele chega ao reservatório, sendo desprezados os processos geoquímicos, seria considerada igual à da atmosfera para as medidas de datação de água.

No entanto, o processo não é tão simples pois há dissolução de minerais com baixa atividade, juntamente com outros prováveis processos geoquímicos que produzem valores de tempo de residência maiores do que os reais necessitando correções adequadas para a determinação da atividade inicial do radiocarbono.

Vários métodos foram desenvolvidos com o objetivo de determinar a atividade inicial levando em conta a geoquímica do sistema, as trocas isotópicas e a noção de sistema aberto ou fechado.

Os primeiros modelos tinham por base a dissolução de carbonatos de cálcio e foram seguidos por outros que consideram trocas iônicas entre minerais de argila e íons de cálcio em solução, dissolução de silicatos em rochas cristalinas e precipitação de minerais. Alguns modelos também levam em conta as trocas isotópicas entre as diferentes espécies químicas em solução.

O carbono na água subterrânea não tem uma única origem mas é uma mistura de carbono dos carbonatos, com pouco ou nenhum ^{14}C e carbono orgânico de material orgânico recente, os dois em quantidades variáveis. PEARSON (1965) e PEARSON e HANSHAW (1970) sugeriram o uso de medidas de carbono-13 para determinar a fração de carbono de origem orgânica considerando que carbonos de origem orgânica e de origem inorgânica apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ que diferem significativamente.

Os carbonatos de origem marinha têm em média $\delta^{13}\text{C}$ de zero a 2‰, e carbonatos recém-formados mostram valores de até -2‰ com amostras apresentando teores tão baixos quanto -10‰. Em climas moderados, o valor mais comum para o $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica, liberando CO_2 no solo é em torno de -25‰. Em regiões áridas e semi-áridas valores acima de 11‰ foram observados. Nestas regiões o valor da $\delta^{13}\text{C}$ para o CO_2 do solo varia comumente entre -15 e 18‰.

Uma vez que é extremamente difícil conhecer os processos determinantes da evolução geoquímica na água subterrânea e esta evolução é importante para a correção da idade aparente das águas surgiram modelos mais complexos que se propõem ao uso em condições de sistema fechado ou de sistema aberto.

O modelo mais simples, o modelo da caixa preta, não procura entender os processos que controlam a evolução geoquímica da água subterrânea. Este modelo aceita um valor médio inicial para o ^{14}C sem especificar sua fonte. VOGEL (1970) encontrou um valor de 85 \pm 5 por cento da atividade de ^{14}C no CO_2 da atmosfera para águas jovens em regiões de climas úmidos e áridos. Análises de águas mais velhas não confirmam as observações de VOGEL.

O modelo exponencial introduzido por ERIKSON (1962) e expandido por GEYH (1972) é um aperfeiçoamento do modelo da caixa preta. Com este modelo, considera-se que a massa de água é uma soma de recargas de diferentes anos numa mistura de água velha com a nova recarga admitindo decaimento radioativo entre os períodos de recarga.

Com este modelo determina-se a concentração inicial de ^{14}C , considerando que as fontes de carbono são o CO_2 do solo e os carbonatos que são depois diluídos e que nenhuma outra entrada ou perda de carbono acontece. Para determinar a quantidade de carbono secundário são utilizados dados de trítio; por isso, este método se presta muito bem para águas jovens como as encontradas em regiões cársticas.

Utilizando o modelo exponencial, GEYH (1972) determinou as

concentrações iniciais de ^{14}C em percentagem do carbono moderno como sendo 65 - 75 para sistemas cársticos, 75 a 90 para sedimentos finos, tais como loess e 90 a 100 para rochas cristalinas.

Usando datação com ^{14}C é possível avaliar a velocidade do fluxo de água em aquíferos confinados dividindo a distância entre dois pontos, na direção do fluxo, pela diferença das idades. Nos casos onde se conhecem os gradientes hidráulicos, o conteúdo de ^{14}C pode identificar zonas de recarga quando esta informação não é obtida somente com o mapa piezométrico. Pode ser útil também para determinar a origem de águas salgadas que se encontram em aquíferos costeiros, uma vez que quando se trata de águas de intrusão marinha recente δ^{14} deve ser próximo a zero, enquanto que nas águas antigas o δ^{14} deve ser muito negativo.

Outros isótopos

Além dos isótopos já expostos, o estudo das variações da relação $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ permite identificar a origem de águas subterrâneas salgadas já que esta relação é diferente na água do mar e na água continental. Esta relação permite também conhecer a origem do sulfato nas águas especialmente nas muito sulfatadas.

O ^{226}Ra presente no terreno desintegra-se originando o ^{222}Rn que é gasoso e em pequenas quantidades torna-se solúvel. Se a água entra em contato com a atmosfera, o ^{222}Rn escapa e forma um desequilíbrio entre ^{226}Ra e ^{222}Rn . O ^{226}Ra provém da desintegração do ^{238}U comumente encontrada em pequenas concentrações nas rochas sedimentares. A dissolução do ^{226}Ra parece ser controlada por três fatores principais:

- a) idade da água, consequentemente do período de contato com as rochas do aquífero;
- b) temperatura; algumas águas termais são ricas em ^{226}Ra ;
- c) conteúdo em cloretos; o ^{226}Ra é mais solúvel em elevadas concentração de cloretos.

A presença de elevadas concentrações (50 - 100 pCi/l) de ^{226}Ra indica águas antigas, confinadas, de grande profundidade ou de movimento lento. O ^{222}Rn é comum em águas minerais ou termais e sua presença não tem muita correlação com outros radioisótopos. Ele é usado para localizar pontos de descarga de aquíferos e o seu conteúdo nas águas subterrâneas varia entre 10^{-7} e 3×10^{-5} $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ com um valor mais frequente de 2×10^{-6} $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$.

O argônio dissolvido na água subterrânea procede em sua maior parte do que se dissolveu antes da infiltração. No aquífero, salvo se existirem temperaturas elevadas, ele se mantém dissolvido. Em águas muito recentes pode-se, às vezes, identificar a estação do ano em que se produziu a recarga porque o conteúdo de argônio é alto no inverno e baixo no verão.

O hélio ocorre se a água permanece muito tempo no aquífero e o seu conteúdo vai aumentando com a emissão de radioisótopos naturais, tais como: ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e outros.

O radiosilício (^{32}Si) pode ser utilizado para datação de águas subterrâneas; a sua vida é de ordem de 600 anos e em princípio pode-se datar com ele águas com idade entre 50 e 3.000 anos, servindo como intermediário entre a datação com trício e com carbono-14.

A razão entre atividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vem sendo utilizada no

estudo das águas subterrâneas desde que em 1955 observou-se que nas águas naturais estes dois isótopos não se encontram em equilíbrio isotópico, mas existe um excesso de ^{234}U cuja variação depende do tempo e de reações químicas; conhecendo-se estas últimas, pode-se determinar a idade do sistema.

O ^{36}Cl é outro isótopo que pode ser utilizado na determinação da idade da água subterrânea; envolve uma técnica que ainda não está totalmente desenvolvida que é o uso de aceleradores para este fim, mas que está tendo grandes progressos nos últimos anos. Um dos grandes interesses no uso desse isótopo é sua meia vida muito longa, de $3,08 \times 10^5$ anos.

APLICAÇÕES DE ISÓTOPOS

Na descrição dos traçadores ambientais já foram citadas diversas aplicações de isótopos em Hidrogeologia que serão complementadas a seguir:

a) Estudo de contaminação salina

Os isótopos naturais estáveis (deutério e oxigênio-18) e radioativos (carbono-14 e trítio) podem ser usados para identificar se a fonte de contaminação salina é marinha ou não, pois as águas salinas originadas por processos de evaporação podem facilmente ser diferenciadas das águas marinhas. A razão $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ também pode identificar as intrusões marinhas costeiras.

Em geral, a água marinha tem composição isotópica muito diferente da água doce e facilmente identificável. O estudo do ^2H indica a possibilidade de uma mistura mas se o ^{18}O estiver em menor quantidade do que é esperado teoricamente pode-se passar em uma troca com o terreno, ou ainda, na possibilidade de águas marinhas antigas ou congênicas como fonte de contaminação.

As águas salobras ou salinas, de composição isotópica muito próxima à das águas subterrâneas doces, podem proceder da dissolução de sais ou de concentração por evapotranspiração ainda que neste último caso possam ocorrer mudanças importantes em $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

Pode-se caracterizar as intrusões marinhas recentes mediante o conteúdo de trítio e radiocarbono considerando-se, no entanto, que o conteúdo em trítio da água do mar é baixo mesmo depois de 1954.

b) Pesquisas de águas geotermiais

A origem e a extensão dessas águas podem ser investigadas utilizando-se isótopos ambientais analisados em pontos de amostragem selecionados.

c) Estudo da relação água superficial-subterrânea

As técnicas baseadas nas variações isotópicas do deutério e do oxigênio-18 têm sido utilizadas com êxito para mostrar a existência ou ausência de relações entre águas superficiais e subterrâneas e entre diferentes aquíferos. Pode-se estudar também a distribuição subterrânea para os rios com base nas variações de con-

teúdo de trício estabelecendo um modelo de funcionamento adequado.

Também se usa a retenção, no terreno, do estrôncio radioativo originado das bombas nucleares, para separar os componentes do hidrograma, uma vez que as águas subterrâneas quase não contêm estrôncio radioativo. Uma outra possibilidade é o estudo da relação $^{90}\text{Sr}/^{89}\text{Sr}$ que varia muito com a contribuição subterrânea.

d) Determinação da origem das águas de fontes

O deutério e oxigênio-18 podem indicar possíveis zonas de alimentação de fontes e aquíferos em lugares montanhosos. Por exemplo, se a água é mais leve do que a chuva local sugere-se uma possível recarga em zonas de maior altitude. Se a vazão da fonte é constante e o trício é muito variável provavelmente existem vários reservatórios com diferentes tempos de residência contribuindo para a fonte.

e) Poluição das águas subterrâneas

A aplicação de técnicas radioativas possibilita, em muitos casos, a solução de problemas complexos por meios simples, seguros e baratos. No estudo e controle da poluição das águas subterrâneas é importante o conhecimento dos parâmetros que caracterizam a dispersão dos poluentes e que podem ser determinados com o uso dos isótopos.

UTILIZAÇÃO DE ISÓTOPOS NO BRASIL

Os isótopos ambientais vêm sendo empregados nas últimas décadas em diversos estudos hidrogeológicos realizados no Brasil. Comentaremos, a seguir, somente alguns trabalhos publicados embora cresça o seu número, especialmente de Teses, utilizando esta técnica.

Para estudar os aquíferos das bacias dos rios Gurgueia e Fidalgo, no Estado de Piauí, BEDMAR (1973) utilizou os isótopos ambientais deutério, oxigênio-18, trício e carbono-14. Estes mesmos isótopos foram analisados em amostras coletadas em diversos pontos do Nordeste do Brasil, por SALATI et alii (1974). A origem e a dinâmica da salinização de águas subterrâneas em terrenos cristalinos no Nordeste do Brasil foi estudada por MATSUI (1978) utilizando deutério, oxigênio-18 e trício.

CUSTÓDIO et alii (1978) dataram as águas do aquífero Beberibe na região costeira de Olinda-Goiana, Estado de Pernambuco, utilizando ^2H e ^{14}C e CAMPOS et alii (1980) utilizaram os tores de ^{18}O , ^2H e ^3H como traçadores em estudos hidrogeológicos no Nordeste de Minas Gerais.

Diversas técnicas isotópicas foram utilizadas por BEDMAR et alii (1980), no estudo das águas subterrâneas em regiões cársticas da Bahia e Minas Gerais e GALLO e SINELLI (1980) fizeram um estudo isotópico das águas subterrâneas na região de Ribeirão Preto, em São Paulo utilizando ^{14}C , ^{13}C , ^2H e ^{18}O .

A idade e o movimento da água subterrânea na região de Picos, Piauí, foi determinada por SANTIAGO et alii (1981) utilizando ^{14}C , ^2H e ^{18}O ; SIQUEIRA et alii (1982) estudaram as águas subterrâneas

neas na região de Frecheirinhas, no Ceará, utilizando os isótopos ^{14}C e ^{18}O e a origem de diversas fontes do Estado de São Paulo foi estudada por SZIKSZAY et alii (1981), através da razão isotópica $^{16}\text{O}/^{36}\text{O}$.

Além destes isótopos, a razão de atividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ tem sido utilizada em trabalhos no Brasil, como é o caso do estudo das águas subterrâneas do aquífero calcário Bambuí (Ba), estudadas por GOMES e CABRAL (1981).

BIBLIOGRAFIA

- BEDMAR, A.P. - 1973 - Estudos dos aquíferos das bacias dos rios Gurgueia e Pidalgo, Estado do Piauí, utilizando isótopos ambientais. I.E.A., 315, São Paulo. 41p.
- BEDMAR, A.P. & BRAZ DA SILVA, A. - 1980 - Utilização de isótopos ambientais na pesquisa de recursos hídricos subterrâneos no Karst da região de Jaíba, norte de Minas Gerais. Rev. Bras. Geoc., 10(4):267-91.
- CAMPOS, M.M.; SALATI, E.; MATSUI, E. - 1980 - Utilização dos teores de O-18, D e T como traçadores em estudos hidrogeológicos no noroeste de Minas Gerais. In: 2º Plano de desenvolvimento integrado do noroeste Mineiro, CETEC. Série Publicações Técnicas, nº 2, Belo Horizonte, MG.
- CRAIG, H. - 1961a - Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133:1702-3.
- CRAIG, H. - 1961b - Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Science, 133:1833-4.
- CUSTÓDIO, E. & LLAMAS, M.R. - 1976 - Hidrologia subterrânea. Tomo II. Ediciones Omega S.A., Barcelona. p.1278-80.
- CUSTÓDIO, E.; CRUZ, W.B.; BRAZ DA SILVA, A.; JARDIM, F.G.; PEIXOTO, C.A.M. - 1978 - Idades das águas subterrâneas no aquífero Beberibe, na região costeira de Olinda-Goiana, Estado de Pernambuco, Rev.Bras.Geoc., 8(2):103-12.
- ERIKSON, E. - 1962 - Applications of isotope techniques in Hydrology. In: Isotope Hydrology J.A.E.A., Vienna, vol.11.
- FONTES, J.Ch.; BORTOLAMI, G.C.; ZUPPI, G.M. - 1979 - Hydrologie isotopique du massif du Mont-Balnc. In: Isotope Hydrology I.A.E.A., Vienna. p.411-40.
- GALLO, G. & SINELLI, O. - 1980 - Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas na região de Ribeirão Preto, SP. Rev. Bras.Geoc., 10(2):129-40.
- GEYH, M.A. - 1972 - Basic studies in hydrology and C-14 and H-3 measurements. Proc. 24th. Int.Geol.cong., Montreal, Sect. II. p.227-34.

- GOMES, F.V.M. & CABRAL, F.C.F. - 1981 - Uso dos isótopos naturais do urânio no estudo das águas subterrâneas do aquífero calcário Bambuí (Ba). *Rev.Bras.Geoc.*, 11(3):179-84.
- LIBBY, W.F. - 1963 - Moratorium tritium geophysics. *J.Geophys. Res.*, 68:4485-99.
- MATSUI, E. - 1978 - Origem e dinâmica de salinização da água do nordeste brasileiro. Bacia do rio Pagueu, PE. Tese de doutorado ESALQ/USP. 64p.
- MOSER, H. - 1980 - Trends in isotope Hydrology. *Intramerican Symposium on Isotope Hydrology, Bogota, Colombia*, p.3-21.
- PEARSON, F.J.Jr. - 1965 - Use of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios to correct radiocarbon ages of materials initially diluted by limestone. *Proc. 6th. Int.Conf.Radiocarbon and Tritium dating Pulman*. p.357-66.
- PEARSON, F.J.Jr. & HANSHAW, B.B. - 1970 - Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on Carbon-14 dating. *Isotope Hydrology. Proc.Symp.*, Vienna, 1970. I.A.E.A. p.271-86.
- ROETHER, W. - 1967 - Estimating the tritium input to groundwater from wine samples. *Groundwater and direct runoff contribution to Central Europe surface water. I.A.E.A.* p.73-91.
- SALATI, E.; LEAL, J.M.; CAMPOS, M.M. - 1974 - Environmental isotopes used in a hydrogeological study of North Eastern Brazil. *Isotope Techniques in groundwater hydrology. I.A.E.A., Vienna*, 1:259-83.
- SANTIAGO, M.M.F.; RADE, H.; TORQUATO, J.R.; GARRET, L. - 1981 - Idade e movimento das águas subterrâneas na região de Picos, Piauí (Bacia do Parnaíba) e na evolução hidroquímica. In: *Estudos Hidrológicos do Nordeste. BNB-ETENE*. p.73-100.
- SIEGENTHALER, U.; GESCHGER, H.; TONGIORGE, E. - 1970 - Tritium and oxygen-18 in natural water samples from Switzerland. In: *Isotope Hydrology. I.A.E.A. Proc.Symp.*, Vienna. p.373-85.
- SIQUEIRA, H.B.; TORQUATO, J.R.; SANTIAGO, M.F.; FRISCHKORN, H. - 1982 - Contribuição ao estudo isotópico e químico dos aquíferos da região de Frecheirinhas, Ceará. *Rev.Bras.Geoc.*, 12(4):546-52.
- SIKSHAY, N.; TEISSEDE, J.M.; BARNER, U.; MATSUI, E. - 1981 - Geochemical and isotopic characteristics of spring and groundwater in the State of São Paulo. *Brazil. Hydrology*, 54(1/2):23-32.
- THATCHER, L.L.; PAYNE, R.B.; CAMERON, J.F. - 1964 - Trends in the global distribution of tritium since 1961. In: *Klement Jr., A.W. Editor. Proc.of II Conf.Germantown, Maryland (Conf.765 AEC Symposium serie 5)*.