

RELATÓRIO DE ATIVIDADES

DEPARTAMENTO DE HIDROLOGIA



Programa de Aplicações Isotópicas na Hidrologia: Ênfase na Inovação

Serviço Geológico do Brasil - CPRM

Dezembro 2021

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM
DIRETORIA DE HIDROLOGIA E GESTÃO TERRITORIAL – DHT
DEPARTAMENTO DE HIDROLOGIA

Relatório de Atividades
Departamento de Hidrologia

Programa de Aplicações Isotópicas na
Hidrologia: Ênfase na Inovação

REALIZAÇÃO

Divisão de Hidrologia Aplicada

AUTORES

Roberto Eduardo Kirchheim

Andrea Segura Franzini

Guilherme Nogueira Santos



São Paulo/SP, 2021

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA

Ministro de Estado

Bento Albuquerque

Secretário de Geologia, Mineração e Transformação Mineral

Pedro Paulo Dias Mesquita

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM

DIRETORIA EXECUTIVA

Diretor-Presidente

Esteves Pedro Colnago

Diretora de Hidrologia e Gestão Territorial

Alice Silva de Castilho

Diretor de Geologia e Recursos Minerais

Marcio José Remédio

Diretor de Infraestrutura Geocientífica

Paulo Afonso Romano

Diretor de Administração e Finanças

Cassiano de Souza Alves

COORDENAÇÃO TÉCNICA

Chefe do Departamento de Hidrologia

Frederico Claudio Peixinho

Chefe da Divisão de Hidrologia Aplicada

Adriana Dantas Medeiros

Consultora do Departamento de Hidrologia

Andrea de Oliveira Germano

EQUIPE TÉCNICA DOS LEVANTAMENTOS DE CAMPO

Patricia Wagner Soterio, Luna Gripp Simoes Alves, Bernardo Luiz Ferreira de Oliveira, Janaina Simone Neves Miranda, Priscila Souza Silva, Jussara Socorro CuryMaciel, Ana Cristina Bomfim Peixoto, Luciano Trasel, Rejane Bao, Karine Pickbrenner, George Rodrigues De Sousa Araujo, Fabio Araujo da Costa, Robson de Carlo da Silva, Rafael Diego Diniz Bezerra de Albuquerque, Gilberto Nunes Barreto, Vitor Hugo Serravalle Reis Rodrigues, Amilton de Castro Cardoso, Homero Reis de Melo Junior, Manoel Imbiriba Junior, Herculy Pessoa e Castro, Jean Ricardo da Silva Nascimento, Bruna Karoline de Sena Silva, Sandy Mayone Ribeiro, Mauro Campos Trindade, Vivian Athaydes Canello Fernandes, Marcio Costa Abreu, Segura Franzini, Andrea, Guilherme Nogueira Santos, Eduardo Lazaroto, Daniele Tokunaga Genaro, Katarina Rempel, Castrolago Silva Barbosa, Idembergue Barroso de Moura, Victor Hugo da Mota Paca, Felipe T. Augusto, Aline Garcia, Márcio Cândido, Roberto Fernando de Paiva, Leanize Teixeira de Oliveira, Vanesca Sartorelli Medeiros.

ESTUDOS ISOTÓPICOS

(Relatório de Atividades N° 1 – Ano 2021)

REALIZAÇÃO

Divisão de Hidrologia Aplicada

AUTORES

Roberto Eduardo Kirchheim

Andrea Segura Franzini

Guilherme Nogueira dos Santos

FOTOS DA CAPA: Imagem de Coleta Isotópica de Campo na Bacia do Rio Taquari (Mato Grosso do Sul) extraída por Felipe Tomás A. Augusto e Aline da Silva Garcia em dezembro de 2021.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

K58p Kirchheim, Roberto Eduardo.
Programa de aplicações isotópicas na hidrologia : ênfase na inovação : relatório de atividades Departamento de Hidrologia / Roberto Eduardo Kirchheim, Andrea Segura Franzini, Guilherme Nogueira Santos ; realização Divisão de Hidrologia Aplicada. – São Paulo : CPRM, 2021.
1 recurso eletrônico : PDF

ISBN 978-65-5664-204-8

1.Hidrologia. I. Kirchheim, Roberto Eduardo. II. Franzini, Andrea Segura. III. Santos, Guilherme Nogueira. IV. Título.
CDD 551.48

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Teresa Rosenhayme CRB-7/5662

Direitos desta edição: Serviço Geológico do Brasil – CPRM
Permitida a reprodução desta publicação desde que mencionada a fonte

Serviço Geológico do Brasil - CPRM
www.cprm.gov.br
seus@cprm.gov.br

APRESENTAÇÃO

No âmbito da Ciência e Inovação o SGB-CPRM vem articulando desde 2014 arranjos institucionais assim como atividades técnicas específicas para consolidar-se como instituição líder nacional no tema das aplicações isotópicas na hidrologia. Atualmente o SGB-CPRM conta com um **Programa Nacional de Aplicações Isotópicas na Hidrologia**. Trata-se de um programa consolidado que apoia e complementa os demais projetos operacionais da DHT. O objetivo geral do Programa é o de assimilar, testar, desenvolver e difundir as valiosas aplicações isotópicas na hidrologia (desde a chuva, águas superficiais e subterrâneas) como uma ferramenta de apoio à gestão de recursos hídricos no País.

O Programa Nacional de Aplicações Isotópicas na Hidrologia, albergado dentro da Diretoria de Hidrologia e Gestão Territorial – DHT do SGB-CPRM consolidou-se formalmente em 2015, ano marco para a execução de atividades isotópicas em hidrologia. A cada novo ano, há uma repactuação de metas e novo alinhamento para manter as ações coerentes com as estratégias da DHT assim como recursos financeiros e pessoais adequados. Em virtude da execução das ações de caráter isotópico em território nacional, com benefícios perceptíveis em escala continental, a empresa possui atualmente a condição de **Centro Colaborativo da AIEA**. Significa o reconhecimento institucional por parte da AIEA como instituição parceira, capaz de auxiliar na difusão de técnicas nucleares para fins pacíficos, neste caso, de uso das técnicas isotópicas na hidrologia.

Diante de um cenário em que as mudanças climáticas têm acelerado a busca por fontes subterrâneas para o abastecimento, essa pressão sobre os reservatórios tem levado a sua depleção em diversas partes do globo, tratando-se de uma questão relevante na gestão dos recursos hídricos (FAMIGLIETTI, 2014; EZAKI *et al.*, 2020). Os traçadores isotópicos podem trazer valiosas contribuições em relação a aspectos relevantes relacionados com a sustentabilidade do recurso (recarga, tempo de residência e taxas de renovação) e a sua proteção. São excelentes traçadores das transformações físicas sofridas pela água ao longo do ciclo hidrológico. Assim, fornecem informações importantes em relação à história de sua movimentação, o que reforça a sua utilidade como informação auxiliar na interpretação dos controles climáticos exercidos na precipitação e suas relações com a recarga das águas subterrâneas (COPLIN *et al.* 2000), especialmente devido a extensão temporal e espacial limitada da rede de monitoramento hidroclimático ao redor do globo (AGGARWAL *et al.* 2012). Neste relatório são elencadas as principais linhas de ação relacionadas ao referido Programa

Nacional, porém a ênfase recairá em seus resultados concretos de caráter de inovação no exercício do ano de 2021. Serão destacados aspectos metodológicos, operacionais, bem como os resultados concretos tangíveis.

O Programa de Aplicações Isotópicas na Hidrologia do SGB somente se faz possível pela disposição e engajamento dos(as) técnicos(as) envolvidos(as). São estes colegas que sustentam este trabalho pioneiro e de inovação e a eles que os agradecimentos e créditos devem ser dirigidos.

RESUMO

O Programa Nacional de Aplicações Isotópicas na Hidrologia possui um caráter claramente transversal dentro da Diretoria de Hidrologia e Gestão Territorial. O mesmo é constituído de uma série de componentes, cada qual com seu grupo de atividades, ora de caráter mais operacional como é o caso dos esforços na construção de uma rede de monitoramento isotópica de chuvas, ora de caráter eminentemente de pesquisa e inovação como é caso dos desenvolvimentos realizados com radioisótopos e gases nobres. O trabalho aqui apresentado enfatiza os resultados de caráter de inovação científica obtidos durante o ano de 2021. Neste sentido merecem destaque os avanços que o SGB alcançou no tema de aplicações hidrogeológicas de gases nobres e radioisótopos, incluindo aqui técnicas para datação de idades de águas subterrâneas antigas e muito antigas. Da mesma forma, o SGB vem assumindo uma posição de destaque no cenário nacional e continental através da operação da rede GNIP, da implementação da Rede GNIR, assim como através da determinação das assinaturas isotópicas das águas subterrâneas monitoradas pela rede RIMAS. São trazidos aqui, os principais avanços em termos de sistematização de dados de isótopos estáveis.

ABSTRACT

The National Program for Isotopic Applications in Hydrology has a clearly transversal character within the Directorate of Hydrology and Territorial Management. It is made up of a series of components, each with its group of activities, sometimes of a more operational nature, as is the case with the efforts to build an isotopic rain monitoring network, sometimes of an eminently research and innovation character, as is the case of developments carried out with radioisotopes and noble gases. The work presented here emphasizes the results of scientific innovation obtained during the year 2021. In this sense, the advances that the SGB achieved in the subject of hydrogeological applications of noble gases and radioisotopes, including techniques for dating groundwater ages, are worthy of mention. Likewise, the SGB has been assuming a prominent position in the national and continental scenario through the operation of the GNIP network, the implementation of the GNIR Network, as well as through the determination of isotopic signatures of the groundwater monitored by the RIMAS network. The main advances in terms of systematization of stable isotope data for the considered period are brought here.

SUMÁRIO

1. Programa Nacional de Aplicações isotópicas na hidrologia.....	12
2. Centro Colaborativo	13
3. Aplicações de Isótopos em Estudos Hidrológicos e Ambientais	20
4. Resultados Operacionais.....	22
5. RESULTADOS CIENTÍFICOS DE INOVAÇÃO	29
5.1 Aplicações de Gases Nobres na Hidrogeologia	29
5.2. Desenvolvimento de Modelagem Isotópica e Cronômetro 4He-81Kr no SAG-Brasil.....	30
5.3. Diagnóstico do uso de Isótopos Estáveis nos Sistemas Aquíferos no Brasil... ..	31
5.4. Avanços na Interpretação das Assinaturas Isotópicas de Chuvas no Sudeste.....	33
5.5. Aplicações de Isótopos Estáveis no SAG.....	34
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	35
7. CONCLUSÕES.....	36
8. Referências Bibliográficas	36

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. COMPONENTES DO PROGRAMA E LINHAS AÇÃO ESTRATÉGICAS.	13
FIGURA 2. HISTÓRICO DO PROGRAMA NO SGB-CPRM	15
FIGURA 3. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DA REDE GNIP NACIONAL.	25
FIGURA 4. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS COLETAS ISOTÓPICAS NA BACIA DO RIO SÃO FRANCISCO.	26

LISTA DE TABELAS

QUADRO 1. ATIVIDADES ESTRATÉGICAS DO PROGRAMA DE APLICAÇÕES ISOTÓPICAS NA HIDROLOGIA	17
QUADRO 2. LISTA DAS ESTAÇÕES GNIP INSTALADAS ATÉ FINAL DE 2021	22
QUADRO 3. LISTA DOS PONTOS AMOSTRADOS NO RIO COXINS-TAQUARI (MS)	27

1. PROGRAMA NACIONAL DE APLICAÇÕES ISOTÓPICAS NA HIDROLOGIA

No âmbito da Ciência e Inovação o SGB-CPRM vem articulando desde 2015 arranjos institucionais assim como atividades técnicas específicas para consolidar-se como instituição líder nacional no tema das aplicações isotópicas na hidrologia. Atualmente o SGB-CPRM conta com um Programa Nacional de Aplicações Isotópicas na Hidrologia. Trata-se de um programa consolidado que apoia e complementa os demais projetos operacionais da DHT. O objetivo geral do Programa é o de assimilar, testar, desenvolver e difundir as valiosas aplicações isotópicas na hidrologia (desde a chuva, águas superficiais e subterrâneas) como uma ferramenta de apoio à gestão de recursos hídricos no País.

O Programa Nacional de Aplicações Isotópicas na Hidrologia, albergado dentro da Diretoria de Hidrologia e Gestão Territorial – DHT do SGB-CPRM consolidou-se formalmente em 2018, ano marco para a execução de atividades isotópicas em hidrologia. A cada novo ano, há uma repactuação de metas e novo alinhamento para manter as ações coerentes com as estratégias da DHT e recursos financeiros e pessoais disponíveis. O referido programa é constituído de componentes que por sua vez são formados por atividades estratégicas. Cada uma destas atividades destacadas possui uma breve descrição de caráter técnico-operativa. A Figura 1 cita as componentes e as linhas de ação de como o programa foi concebido.



Figura 1. Componentes do Programa e linhas ação estratégicas.

2. CENTRO COLABORATIVO

Em virtude da execução das ações de caráter isotópico em território nacional, com benefícios perceptíveis em escala continental, a empresa possui atualmente a condição de Centro Colaborativo da AIEA. Significa o reconhecimento institucional por parte da AIEA como instituição parceira, capaz de auxiliar na difusão de técnicas nucleares para fins pacíficos, neste caso, de uso das técnicas isotópicas na hidrologia. Maiores informações sobre Centros Colaborativos e a AIEA podem ser encontradas em: (i) www.iaea.org/about/partnerships/collaborating-centres; (ii) www.iaea.org/sites/default/files/18/05/collaborating-centres-reference-guide.pdf.

O objetivo maior da atuação do SGB-CPRM como Centro Colaborativo da AIEA é usar e difundir a aplicação de técnicas isotópicas na hidrologia e assumir papel de liderança técnica no país e na América do Sul. Trata-se, portanto, de um grande desafio a ser assumido pela empresa, e, que tem o propósito de identificar problemas e apresentar soluções na área de recursos hídricos utilizando a hidrologia isotópica.

Considerando sua solidez institucional e capacidade/qualidade profissional, além da ampla capilaridade em todo o território nacional, a CPRM reúne as condições ideais para exercer liderança técnica nacional e continental na metodologia isotópica aplicada à hidrologia. Através da sua equipe de especialistas, a CPRM vem executando uma série de ações na área dos recursos hídricos, onde o refinamento isotópico agrega expressivo valor e coloca a empresa na vanguarda científica. Ressalta-se também o espírito de liderança conquistado pela CPRM no âmbito continental, onde a mesma tem assumido protagonismo em importantes iniciativas. Através destas inserções, a CPRM consolida-se também como instituição apta para difusão das técnicas isotópicas em território Sul-americano. Abrem-se oportunidades de parcerias institucionais nacionais e internacionais importantes e janelas de capacitação imprescindíveis para avançar no cumprimento da missão corporativa.

A partir da aproximação institucional entre AIEA e a SGB-CPRM a partir de 2014, foi estendido um convite formal para que o SGB-CPRM exercesse a função de Centro Colaborativo para a difusão das técnicas isotópicas aplicadas à hidrologia. A realização de um curso de capacitação em hidrogeologia isotópica ministrado pela AIEA no SGB-CPRM consolidou a parceria. Aceito o desafio por parte do SGB-CPRM, de transformar-se em Centro Colaborativo, através de Ato da Presidência (no 092/PR/15 de 14/04/2015) foi conformado um Grupo de Trabalho (GT) constituído para discutir e definir, conceitual e estruturalmente, o modelo deste Centro Colaborativo (CC) e apresentar um plano de ação detalhado, alinhado ao conteúdo programático definido pela IAEA e aos projetos em andamento do próprio SGB-CPRM. A primeira reunião técnica do GT ocorreu em 14/05/2015 na sede do SGB-CPRM e, já em agosto de 2015, durante uma missão técnica formal da AIEA ao Brasil, foi apresentada e discutida a primeira versão do Plano Estratégico. Durante 2015 a 2019 o SGB-CPRM exerceu formalmente a função de CC, período no qual, o programa foi formalmente internalizado

constituído, através de dotação financeira exclusiva, e executado de forma sistemática.

Ressalta-se que, do ponto de vista financeiro, a função de CC implica em expressiva contrapartida da AIEA, apoio estratégico fundamental para tornar a aplicação de técnicas isotópicas uma prática corrente nas ações da CPRM e com isso difundir-las no país e no continente. Esta contrapartida da AIEA envolve o custeio das determinações analíticas isotópicas na rede de laboratórios credenciados, no envio de técnicos de excelência para ministrar os cursos de capacitação no Brasil e na aceitação de colaboradores da CPRM em cursos sobre técnicas isotópicas ministrados no exterior.

A Figura 2 ilustra esquematicamente o histórico de consolidação do referido Programa.



Figura 2. Histórico do Programa no SGB-CPRM

O Quadro 1 identifica as atividades estratégicas dentro de cada componente compondo um programa específico para os próximos 04 anos, no qual são reconhecidas as metas e os produtos a serem alcançados. A partir da leitura do Quadro pode-se perceber que o programa consiste em atividades que abarca o ciclo hidrológico como um todo, mas ao mesmo tempo buscam alicerces bases sólidas do ponto de vista analítico, capacitação, geração de produtos

inovadores. A articulação institucional, seja com parceiros nacionais e ou internacionais é fundamental.

Quadro 1. Atividades estratégicas do Programa de Aplicações Isotópicas na Hidrologia

Atividade	Atividades	Entregas	Cronograma	Resultados / Impactos	Indicadores de Desempenho
A1	<p>Treinamento/ Capacitação</p> <p>Está em desenvolvimento na CPRM o Programa Nacional para Uso de Isótopos em Hidrologia, onde dentre os objetivos principais constam as atividades de capacitação. A aplicação de isótopos na hidrologia é importante ferramenta para otimização da avaliação e gestão dos recursos hídricos.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 06 (seis) treinamentos internos/cursos sobre o uso de isótopos em hidrologia para equipe da CPRM; - 03 (três) cursos internos sobre técnicas avançadas (como uso de traçadores e modelagem); - 03 (três) participações promovendo sessão de discussão sobre aplicações de isótopos em hidrologia no âmbito de Conferências Nacionais sobre Águas Subterrâneas e Recursos Hídricos. - 01 Simpósio sobre aplicações de isótopos em hidrologia ao nível continental (Serviços Geológicos de países vizinhos); - Continuação da participação da CPRM nos treinamentos internacionais sobre isótopos organizados pela AIEA. 	<p>2021-2022</p> <p>2021-2023</p> <p>2021-2025</p> <p>2024</p> <p>2021-2025</p>	<p>A CPRM torna-se instituição de referência, capaz de promover e colaborar com a AIEA em disseminar o uso de isótopos na hidrologia no país e no continente Sul-Americano.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Número de treinamentos / eventos em isotopia básica. - Número de técnicos treinados da CPRM. - Número de instituições envolvidas em colaboração. - Acessibilidade no site da CPRM sobre informações do uso de isótopos na hidrologia.
A2	<p>Capacitação laboratorial para análises isotópicas</p> <p>A CPRM dispõe de uma rede de laboratórios analíticos regionais, porém ainda não trabalha com técnicas isotópicas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Desenvolvimento de projetos e submissão de propostas às agências de fomento para montagem de instalações analíticas para de isótopos estáveis na CPRM 	<p>2021-2025</p>	<p>Prover ao LAMIN condições de atendimento da demanda de análises isotópicas em água nos projeto em desenvolvimento na CPRM.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Número de equipamentos instalados e em operação. - Número de amostras processadas ao ano; - Adequação a padrões e testes de qualidade.
A3	<p>Disseminação das técnicas isotópicas</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 10 Publicações específicas (Memorial Técnico) para cada uma das 10 GNIP's instalada no território nacional; 	<p>2021-2025</p>	<p>Disseminação das técnicas isotópicas no uso de isótopos estáveis</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 10 Memoriais técnicos das Estações GNIP's publicados.

	Disseminação do conhecimento sobre o uso de isótopos estáveis na hidrologia visando à avaliação e a gestão dos recursos hídricos.	- 15 (quinze) artigos técnicos- científicos publicados em revistas nacionais e/ ou internacionais; - Disponibilização de dados isotópicos em água no banco de dados e acessibilidade no <i>site</i> da CPRM.	2021-2025 2021-2025	em água visando a avaliar a gestão dos recursos hídricos. Amplo acesso à comunidade científica e usuários das informações.	- Número de artigos técnicos científicos publicados e revistas nacionais e/ou internacionais; - Acessos a dados isotópicos e água no <i>site</i> da CPRM.
A4	Monitoramento isotópico de águas de chuva –Rede GNIP A Cooperação AIEA–CPRM tem propiciado ao Brasil monitorar a assinatura isotópica das águas de chuvas por meio das estações de coleta da rede GNIP, sob a responsabilidade da CPRM. Algumas das estações GNIP possuem coleta para trítio.	- Manutenção, operação e monitoramento de 10 (dez) estações, já instaladas, da Rede GNIP; -Instalação de 07 (sete) novas estações para comporem a rede GNIP, no território nacional; --Instalação de 03 (três) novas estações para comporem a rede GNIP em áreas de fronteiras. - Banco de dados disponível em nível nacional e no repositório GNIP da AIEA.	2021-2025 2021-2023 2022-2023 2021-2025	Coleta de dados isotópicos em amostras de água de chuva coletadas em estações GNIPs como apoio para a gestão da disponibilidade, da dinâmica e da segurança hídrica no contexto Continental.	- Banco de dados com informações disponíveis. - Número de novas estações GNIP instaladas. - Dados disponíveis na rede oficial GNIP/ AIEA.
A5	Avaliação isotópica de águas subterrâneas (poços / RIMAS) no território nacional Avaliações de estudos isotópicos nos aquíferos monitorados pela Rede Integrada de Monitoramento de Águas Subterrâneas (RIMAS)	- Análises de 600 (seiscentas) amostras de águas subterrâneas da RIMAS; - Avaliação isotópica em 20 (vinte) aquíferos com dados disponibilizados em publicação institucional; - Elaboração e publicação de 01 (um) atlas com a distribuição isotópica nas águas subterrâneas em contexto nacional.	2021-2025 2025 2025	Avaliações de isótopos em 20 aquíferos regionais no país com informações disponíveis para pesquisa pela comunidade científica e tomadores de decisão permitindo melhores práticas de gestão d'água.	- Banco de dados com informações disponíveis; - Número de poços de monitoramento/ amostras analisadas; - Número de relatórios institucionais publicados; - Contribuição efetiva na gestão e impacto positivo na resolução de conflitos
A6	Projeto Piloto de Monitoramento isotópico em águas de rios (GNIR) A CPRM e a AIEA iniciarão ações de monitoramento isotópico em rios no território nacional. Em forma de	- Coleta e análise isotópica de 400 (quatrocentas) amostras de águas dos 3 Rios indicados; - Elaboração de 03 (três) Manuais de monitoramento de coleta de amostras para os 3 (três) rios indicados.	2021-2025 2022	Aprimoramento da avaliação da dinâmica das águas nas bacias monitoradas, e desenvolvimento de	- Banco de dados com informações disponíveis; - Número de amostras Analisadas; - Número de relatórios e <i>papers</i> publicados;

	projeto piloto o programa inicia com o Rio Amazonas, São Francisco e Paraná.			ferramentas para a gestão.	- Número de rios com monitoramento isotópico (GNIR).
A7	Avaliação isotópica de águas subterrâneas - Projeto Piloto (Aquífero Urucuia) O uso da isotopia em muito contribuirá para o entendimento da dinâmica dos recursos hídricos no Aquífero Urucuia.	- 200 (duzentas) amostras coletadas e analisadas para isótopos estáveis em águas superficiais e subterrâneas na região do Urucuia; - Elaboração de 01 (um) Relatório de Avaliação Isotópica do Aquífero Urucuia.	2021-2025 2021-2025	Entendimento da dinâmica e da origem da água contribuindo para gestão integrada de recursos hídricos na escala da bacia.	- Número de amostras analisadas; - Banco de dados com informações disponíveis; - Número de relatórios institucionais publicados; - Contribuição efetiva na gestão.
A8	Avaliações isotópicas em áreas prioritárias Avaliações isotópicas específicas em aquíferos de áreas urbanas de alta prioridade devido a conflitos de qualidade e quantidade	- 300 amostras de água coletadas (rios e águas subterrâneas) em projetos específicos relacionados à dinâmica das águas subterrâneas em áreas prioritárias de conflitos hídricos. - Relatórios de avaliações isotópicas em aquíferos de área urbanas.	2021-2025 2021-2025	Entendimento da dinâmica e origem da água contribuindo para a gestão integrada dos recursos hídricos sob o ponto de vista de quantidade e qualidade em regiões urbanas.	- Número de amostras analisadas; - Banco de dados com informações disponíveis; - Número de relatórios institucionais publicados; - Contribuição efetiva na gestão e impacto positivo na resolução de conflitos de recursos hídricos em áreas urbanas.

3. APLICAÇÕES DE ISÓTOPOS EM ESTUDOS HIDROLÓGICOS E AMBIENTAIS

A superfície da Terra possui cerca de 71% de sua superfície ocupada por oceanos, que concentram mais de 95% de toda a água existente e que exercem um papel importante tanto no controle climático, representando a principal fonte de água para a formação das chuvas, como na circulação das águas no ciclo hidrológico, pois conformam o nível de base para toda a água que circula pelos continentes. Apesar de todo esse volume armazenado, e de sua importância, os oceanos não são a principal fonte de água potável destinada ao consumo humano, ainda que localmente, devido à baixa disponibilidade hídrica, essas águas sejam dessalinizadas para o abastecimento.

As águas subterrâneas armazenadas em aquíferos, invisíveis à maioria das pessoas, constituem a principal reserva de água doce e potável disponível para o consumo. Essas águas são responsáveis pelo abastecimento de importantes parcelas da população mundial e da produção econômica em muitas partes do globo (PERRONE; JASECHKO, 2019). Entretanto, o caráter subterrâneo e a noção de grandeza dos reservatórios fazem com que muitas vezes sua disponibilidade seja superestimada, levando a uma exploração predatória dos aquíferos. Exemplos de esgotamento de aquíferos são observados em várias partes do planeta (PERRONE; JASECHKO, 2019).

Além de representarem uma importante fonte de abastecimento das necessidades humanas, recentemente, outros aspectos relacionados à sua importância no ciclo hidrológico têm sido considerados na questão da sustentabilidade ambiental, transformando-se em tema de relevância para a comunidade científica, instituições de preservação ambiental e agências governamentais (SÁNCHEZ-MURILLO *et al.*, 2019). É inegável o papel das águas subterrâneas na manutenção de diversos ecossistemas terrestres e sua relação com as águas superficiais. As variações climáticas impõem consequências nas condições de recarga dos aquíferos, ao passo que ações antropogênicas alteram suas condições naturais de qualidade e disponibilidade, evidenciando a necessidade de uma abordagem multidisciplinar para a compreensão de sistemas complexos e frágeis. Trata-se de uma condição indispensável para a implementação de políticas públicas de gestão integrada dos recursos hídricos.

Essas novas perspectivas e visões mais holísticas do ciclo hidrológico e da gestão, associadas aos riscos cada vez mais aparentes de escassez hídrica, devido

às mudanças climáticas e à superexploração dos aquíferos, têm levado os pesquisadores a “repensar” as águas subterrâneas muito além da questão simples do abastecimento e da determinação das capacidades dos aquíferos em atender essas necessidades.

Dentre as novas técnicas que vêm sendo incorporadas aos estudos hidrológicos, destacam-se as técnicas isotópicas. Apesar de algumas delas serem bastante antigas e sendo amplamente aplicadas como ferramenta corriqueira em pesquisas ao redor do mundo, ainda constituem uma fronteira do conhecimento, cujos desenvolvimentos recentes seguem apontando novos caminhos e trazendo luz à compreensão das dinâmicas das águas subterrâneas.

Deve-se ressaltar o papel importante da Seção de Hidrologia da AIEA, como disseminador e fomentador da utilização de técnicas isotópicas em estudos relacionados a recursos hídricos, fornecendo todo o apoio e suporte técnico para a ampla disseminação mundial dessas técnicas.

Em território brasileiro, apesar da existência de um bom número de grupos de pesquisa nessa área, o uso e a aplicação de técnicas isotópicas ainda são pouco expressivos. Este fato pode ser associado ao reduzido número de laboratórios dedicados a aplicação de isótopos em estudos hidrológicos, assim como à falta de conhecimento em relação às possibilidades de sua utilização.

Em um cenário no qual as mudanças climáticas vêm produzindo alterações nas relações entre os distintos reservatórios do ciclo hidrológico (STEPHENS *et al.*, 2020), a utilização de isótopos estáveis de hidrogênio, oxigênio e carbono fornece elementos importantes na compreensão das relações existentes entre as águas subterrâneas e o clima. Novas perspectivas de compreensão das condições climáticas pretéritas na recarga de águas subterrâneas também podem ser avaliadas com a aplicação de Gases Nobres e seus isótopos, aspecto apresentado no trabalho de Kirchheim *et al.* (2021).

A utilização sustentável das águas subterrâneas e a gestão responsável dos aquíferos, assim como a compreensão da sua interação com rios e lagos, dependem da determinação dos tempos de residência das águas, informação indispensável na calibração de modelos numéricos de fluxo e de transporte (AGGARWAL *et al.* 2012). Esses modelos vêm sendo amplamente utilizados nos estudos de aquíferos brasileiros (a escalas variadas), porém ainda sem a incorporação desta importante variável.

Os isótopos constituem-se ferramentas complementares para superar estas limitações. O SGB através da implementação do Programa de Aplicações Isotópicas na Hidrologia vem contribuindo de forma expressiva e transformando-se em instituição líder científica no cenário nacional e continental.

4. RESULTADOS OPERACIONAIS

Ainda que não seja este o foco deste trabalho, é importante mencionar as principais conquistas do ano de 2021. São os resultados operacionais que sustentam e abrem as portas para a inovação.

No que diz respeito à rede de monitoramento isotópico de chuvas (GNIP), a operação deu-se de forma completa, com todas as estações operantes e coletando amostras cumuladas mensais de chuva conforme o previsto. Todo o contingente de amostras foi despachado pelas equipes para consistência e reenvio aos laboratórios da AIEA em Viena. Um total de aproximadamente 300 amostras foi enviado configurando praticamente dois anos de monitoramento de cada uma das estações. A rede foi ampliada em 08 novas estações, a saber: Juazeiro do Norte, Serra da Canastra, Curitiba, Palmas, Cuiabá, Marabá, Santarém e Frederico Westphalen. O Quadro 2 fornece a lista das referidas estações com as informações do período de monitoramento respectivo.

Quadro 2. Lista das Estações GNIP instaladas até final de 2021

Localidade GNIP	Isótopos Estáveis	Tritio ³ H	Σppt/m (mm), T (°C) γ P _{ar} (%)	Data Início
Araraquara-SP (UNESP)	✓	✓	✓	10/13
São Paulo-SP (USP)	✓	✓	✓	10/16
Belo Horizonte-MG (CDTN)	✓	✓	✓	10/06
Porto Alegre-RS	✓		✓	07/17
São Gabriel do Oeste-MS	✓		✓	07/17
Manaus-AM	✓	✓	✓	08/18
Recife-PE	✓	✓	✓	09/18
Salvador-BA	✓		✓	09/18
Belém-PA	✓	✓	✓	11/18
Porto Velho-RO	✓		✓	11/18
Teresina-PI	✓		✓	12/18
Goiânia-GO	✓		✓	12/18
Barreiras-BA	✓	✓	✓	02/19
Juazeiro do Norte-CE	✓		✓	01/21
Serra da Canastra - MG	✓		✓	06/21
Marabá-PA	✓		✓	12/21
Cuiabá-MT	✓	✓	✓	12/21
Santarém-PA	✓		✓	12/21
Palmas-TO	✓		✓	12/21
Frederico Westphalen-RS	✓		✓	11/21
Curitiba-PR	✓		✓	12/21

Observação: As estações em azul fazem parte da rede mas são operadas e mantidas por instituições parceiras.

A Figura 3 complementa o Quadro, localizando as mesmas em território nacional e ilustrando os principais mecanismos climáticos atuantes no país.

O projeto piloto para monitoramento isotópico de rios, muito prejudicado pela pandemia, foi concretizada uma extensa e inédita campanha de coleta de amostras isotópicas na Bacia do Rio São Francisco. Dita campanha ocorreu em sua totalidade no mesmo período sazonal e teve a participação de 05 equipes distintas: Equipe UNESP cobrindo as áreas de cabeceira do Rio São Francisco na Serra da Canastra, Equipe de Belo Horizonte coletando no trecho mineiro do Rio São Francisco e afluentes, Equipe de Hidrogeologia da Bahia cobrindo os afluentes da margem esquerda na Região do Urucuia, Equipes da Bahia cobrindo o trecho médio do Rio São Francisco e Equipes de Recife cobrindo o trecho do baixo São Francisco. As amostras encontram-se no laboratório isotópico da UNESP-Botucatu para a realização das determinações dos pares de isótopos estáveis. Para o período de chuvas, a começar por 01/22, haverá nova mobilização e campanha cobrindo a mesma área. Até o momento foram coletadas 150 amostras constituindo-se no maior acervo isotópico de rios realizado no país, que certamente gerará informações de extremo valor para esta Bacia considerada altamente estratégica. O mapa da Figura 4 fornece a localização dos pontos na respectiva Bacia.

De forma análoga, foi realizada a primeira campanha isotópica na Bacia do Rio Coxins-Taquari (MS). Esta campanha foi executada por equipe de São Paulo e contemplou 35 pontos distribuídos na calha principal e nos principais tributários da parte alta e média das drenagens citadas. O Quadro 3 fornece as informações primárias obtidas a campo. Trata-se de outro acervo inédito no País, o qual trará luz à dinâmica hídrica na região. Se ressalta que os Rios Coxins e Taquari drenam o Pantanal e possuem extensas áreas de SAG aflorante em suas bacias. Existem poços RIMAS em operação na Bacia assim como estações GNIP próximas, permitindo valiosa e ímpar integração de dados.

Do ponto de vista de monitoramento isotópico de água subterrânea da Rede RIMAS, deu-se sequência às coletas sempre que quando houveram campanhas de coleta utilizando o equipamento low-flow. Foram coletadas no ano de 2021 um total de 100 amostras as quais encontram-se no laboratório da USP para respectiva análise.

Devido a méritos científicos e técnicos do Programa de Isotopia, a AIEA renovou apoio para o estudo do Sistema Aquífero Guarani a partir de radioisótopos e, neste sentido, garantiu ao SGB cotas de análise de 20 análises de ^{14}C , 40 análises para Gases Nobres e 05 análises para ^{81}Kr (que somadas chegam a mais de 20.000 Euros). Os avanços para a aquisição do laboratório de isótopos estáveis via Meta do Banco Mundial está em pleno curso e existe grande expectativa da compra acontecer no ano de 2022. Os cursos de capacitação de isotopia foram programados e executados. A coordenação do Programa conseguiu garantir vagas para colaboradores da CPRM em 03 cursos de excelência financiados 100% pela AIEA (Hidrogeologia no Uruguai, Práticas Laboratoriais de Isótopos Estáveis na Costa Rica e Gases Nobres na Áustria). A difusão do Programa de Isotopia do SGB aconteceu em vários fóruns de excelência científica (Congresso Mundial de Água Subterrânea, Encontro UNESCO ISARM Américas, entre outros) e os resultados obtidos pelo SGB foram objeto de aulas nos principais cursos de pós-graduação em hidrogeologia no país e fora do país (USP, UNESP, CDTN, UDELAR-UY, entre outros) A programação de cursos de capacitação, publicações, participações em eventos e seminários foi superada, indicadores de que o Programa encontra-se em plena e vigorosa execução.

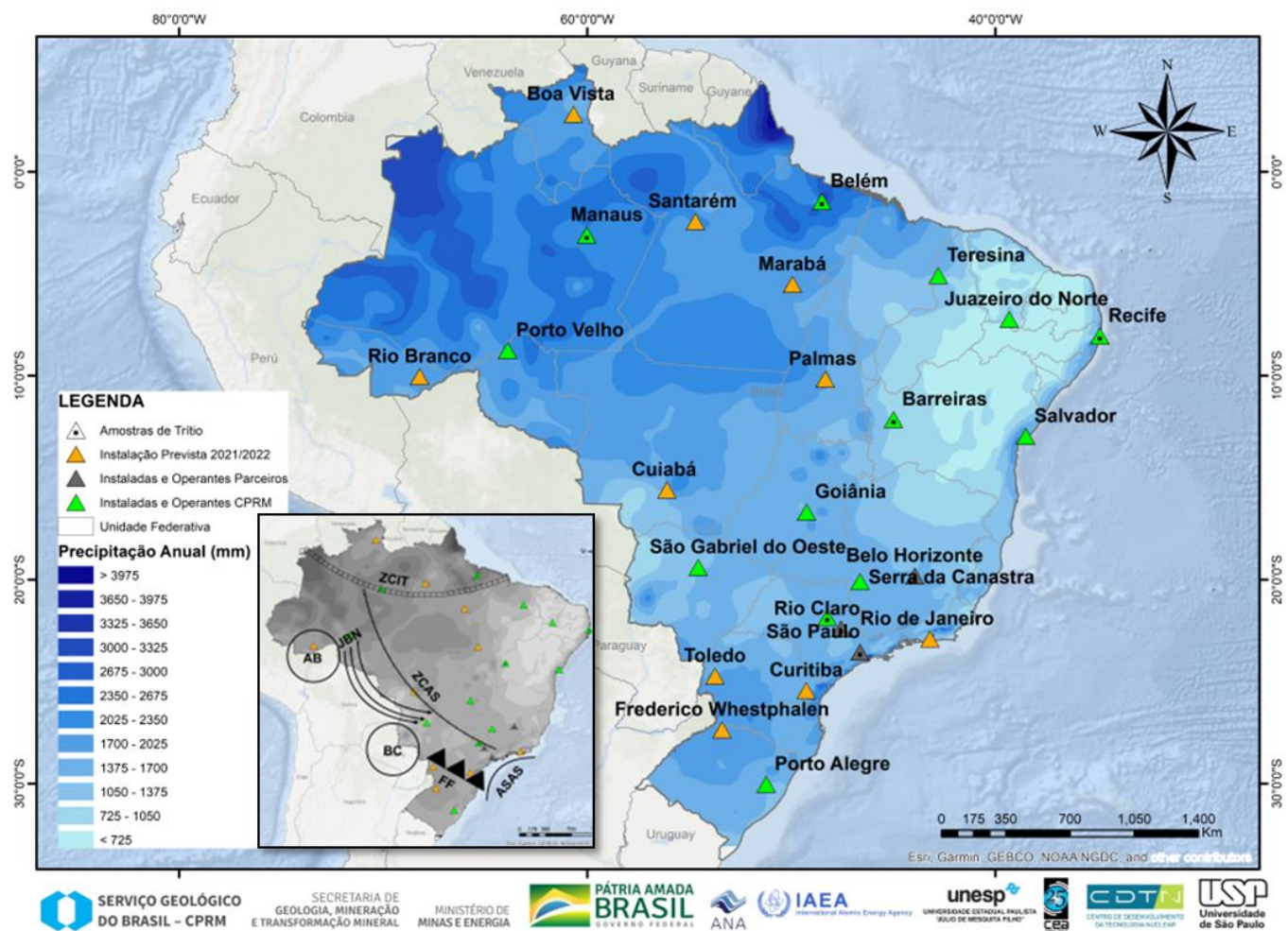


Figura 3. Distribuição espacial da Rede GNIP Nacional.

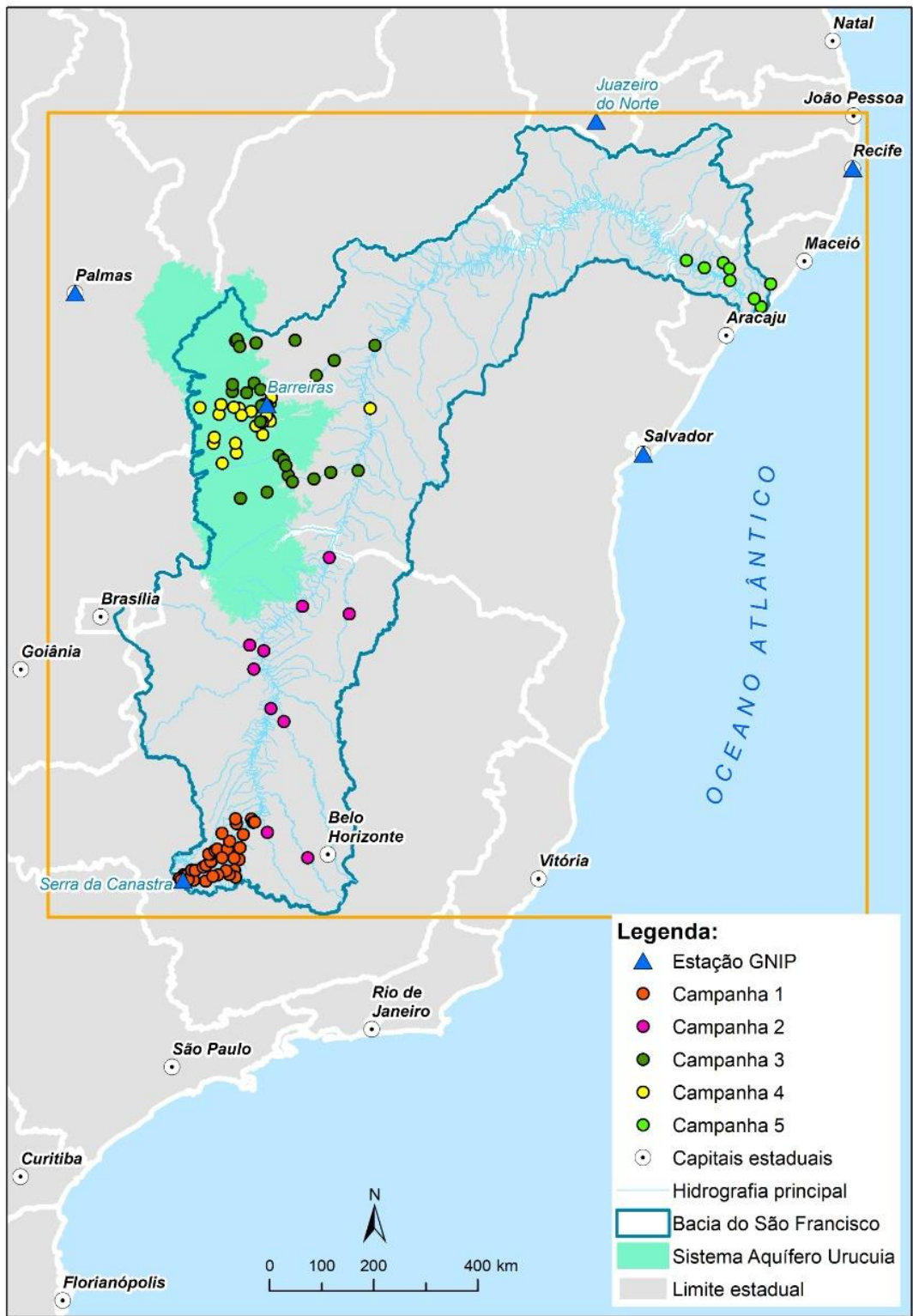


Figura 4. Distribuição espacial das coletas isotópicas na Bacia do Rio São Francisco.

Quadro 3. Lista dos pontos amostrados no Rio Coxins-Taquari (MS)

DATA	HORA	AMOSTRA	PONTO	COORDENADAS		CURSO D'ÁGUA	CONDUTIVIDADE (uS/cm)	TEMPERATURA (°C)	MARGEM	CONDIÇÕES CLIMÁTICAS
				LATITUDE	LONGITUDE					
12/13/2021	16:00	A29	CT01	19° 6'33.82"	54°46'44.40"		22,5	24,1	DIREITA	CHUVOSO
12/13/2021	16:50	A30	CT02	-19°6'14.41"	-54°47'29.71"		16,2	24,2	DIREITA	NUBLADO
12/13/2021	17:45	A31	CT03	-19°8'13.13"	54°47'29.71"	RIBERÃO BOA SENTENÇA	24,5	25,9	DIREITA	NUBLADO
12/14/2021	09:30	A32	CT04	-19°3'53.65"	-54°46'26.98"		34,5	23,0	DIREITA	CHUVOSO
12/14/2021	10:20	A33	CT05	-18°58'18.91"	-54°45'47.44"	Rio Verde	48,6	23,1	ESQUERDA	NUBLADO
12/14/2021	11:15	A34	CT06	-18°53'49.24"	-54°50'36.52"	Rio Verde	9,96	22,7	ESQUERDA	CHUVOSO
10/12/2021	17:10	A21	CT07	-18°50'0.44"	-54°48'50.81"	Córrego Fundo	3,14	27,6	DIREITA	ENSOLARADO
10/12/2021	18:00	A22	CT08	-18°49'42.48"	-54°42'29.82"		27,01	26,3	DIREITA	LIMPO
12/14/2021	14:00	A35	CT09	-18°52'17.36"	-54°54'46.02"		20,2	23,6	ESQUERDA	NUBLADO
09/12/2021	10:00	A11	CT10	-18°32'37.38"	-54°44'41.82"	Rio Coxim	28,2	28,8	ESQUERDA	ENSOLARADO
09/12/2021	11:20	A12	CT11	-18°32'37.01"	-54°46'28.94"	Córrego Fortaleza	3,73	25,8	ESQUERDA	ENSOLARADO
09/12/2021	12:50	A13	CT12	-18°30'7.29"	-54°41'6.29"	Rio Taquari	28,5	29,7	DIREITA	ENSOLARADO
09/12/2021	13:30	A14	CT13	-18°30'53.16"	-54°38'56.08"	Córrego da Onça	78,5	27,8	DIREITA	ENSOLARADO
09/12/2021	14:20	A15	CT14	-18°27'8.04"	-54°27'40.29"	Córrego Barreiro	56,5	25,7	DIREITA	ENSOLARADO
12/9/2021	15:00	A16	CT15	-18°18'29.65"	-54°22'56.03"		66,7	26,1	ESQUERDA	SOMBRA
08/12/2021	09:53	A4	CT15	-18°12'51.17"	-54°33'15.65"	Rio Taquari	23,6	28,8	DIREITA	SOMBRA
08/12/2021	12:00	A6	CT16	-18°10'2.29"	-54°28'15.94"	Rio Taquari	29,3	29,2	MEIO	ENSOLARADO
08/12/2021	15:00	A8	CT17	-17°50'29.37"	-54°4'22.39"	Córrego do Lobo	23,3	26,9	MEIO	ENSOLARADO
08/12/2021	13:30	A7	CT18	-17°57'43"	-54°10'34.31"		29	28,2	DIREITA	ENSOLARADO
08/12/2021	16:00	A9	CT19	-17°48'51.10"	-54°0'1.89"	Córrego Salsa	16,76	27,2	DIREITA	SOMBRA
07/12/2021	16:40	A2	CT20	-18°15'32.83"	-54°2'45.11"	Córrego Furna	9,97	27,8	ESQUERDA	ENSOLARADO
12/07/2021	15:20	A1	CT21V	-18°10'43.35"	-48° 0'6.56"		18,6	26,2	ESQUERDA	ENSOLARADO
08/12/2021	10:40	A5	CT21A	-18°10'58.35"	-54°33'41"		28,2	25,5	ESQUERDA	SOMBRA
08/12/2021	08:40	A3	CT22	-18°24'29.18"	-54°40'44.76"	Rio Claro	8,27	25,5	DIREITA	SOMBRA
09/12/2021	09:30	A10	CT23	-18°25'9.82"	-54°51'6.45"	Rio Taquari	25,7	28,7	DIREITA	ENSOLARADO
12/10/2021	16:10	A20	CT24	-18°41'15.20"	-54°44'35.95"	Rio Verde	12,23	30,2	ESQUERDA	ENSOLARADO

12/10/2021	12:30	A19	CT25	-18°37'24.23"	-54°37'56.71"	Rio Coxim	33,4	29,3	DIREITA	ENSOLARADO
12/11/2021	09:45	A17	CT26	-18°38'58.97"	-54°21'21.65"	Rio Jauru	27,5	27,8	MEIO	ENSOLARADO
12/12/2021	11:05	A18	CT27	-18°40'38.97"	-54°23'1.12"		142,2	23,6	DIRETA	SOMBRA
12/13/2021	09:20	A23	CT28	-19°14'47.53"	-54°19'45.74"	Córrego Baixadão (próximo)	34,8	25,6	DIRETA	NUBLADO
12/13/2021	09:50	A24	CT29	-19°12'45.98"	-54°19'49.99"	Córrego Baixadão	37,7	23,7	DIREITA	NUBLADO
12/13/2021	10:30	A25	CT30	-19°12'4.67"	-54°20'4.19"		58,5	24,1	DIREITA	NUBLADO
12/13/2021	11:05	A26	CT31	-19°8'19.35"	-54°22'56.95"		65,8	24,8	ESQUERDA	NUBLADO
12/13/2021	12:30	A27	CT32	-19°1'46.64"	-54°26'25.63"	Ribeirão Santo Antônio	21,1	24,5	ESQUERDA	NUBLADO
12/13/2021	14:30	A28	CT33	-18°58'38.63"	-54°24'30.91"	Rio Novo	24,7	25,8	DIREITA	NUBLADO

5. RESULTADOS CIENTÍFICOS DE INOVAÇÃO

5.1 Aplicações de Gases Nobres na Hidrogeologia

O paper cujo resumo é apresentado (apresentado na íntegra no Apêndice I) fornece todos os avanços desenvolvidos pelo SGB no tema de aplicação de gases nobres na hidrogeologia. Trata-se da primeira abordagem ao tema em língua portuguesa e da primeira publicação específica do tema no continente Sulamericano. O conteúdo representa toda a revisão conceitual e teórica, presente na Tese (KIRCHHEIM, 2021), desenvolvida no âmbito da CTC do SGB com parceria da AIEA e UNESP.

DOI 10.14295/derb.v42.744

Derbyana, São Paulo, 42: e744, 2021

APLICAÇÃO DE GASES NOBRES E SEUS ISÓTOPOS NA HIDROGEOLOGIA

Roberto Eduardo KIRCHHEIM

Kiang Huang CHANG

Didier GASTMANS

Sibele EZAKI

Márcia Regina STRADIOTO

Resumo

À medida que as demandas por água aumentam, torna-se imperativo conhecer as dinâmicas de circulação das águas subterrâneas nos aquíferos, informação indispensável para a gestão sustentável dos mesmos. As técnicas envolvendo os traçadores ambientais e, dentre estes, especificamente aqueles inerentes aos gases nobres e seus isótopos, fornecem valiosas informações, como por exemplo, os tempos de residência das águas subterrâneas e as paleotemperaturas de recarga. Os gases nobres, representados pelo He, Ne, Ar, Kr e Xe possuem propriedades físicas e químicas que variam sistematicamente com seu peso atômico, além de amplas variações em suas composições isotópicas decorrentes de processos nucleares a partir de elementos parentais relativamente mais abundantes. Pelo fato de serem inertes, os gases nobres não sofrem alterações químicas e isotópicas nas interações água-rocha. Sua presença nas águas subterrâneas pode ser interpretada como uma mistura entre a componente

atmosférica e a componente não atmosférica (radiogênica e/ou terrigênica). Enquanto a componente atmosférica guarda registros de dinâmicas pretéritas associadas aos processos de recarga e, portanto, de paleoambientes e clima, as componentes não atmosféricas, essencialmente associadas aos isótopos de He (^3He e ^4He), assim como isótopos radiogênicos, entre eles o ^{81}Kr , ^{85}Kr e ^{39}Ar , fornecem informação de caráter cronológico. O presente artigo apresenta uma completa revisão bibliográfica sobre o significado da concentração dos gases nobres dissolvidos em água, suas respectivas componentes e os caminhos metodológicos empregados para extrair informações para a hidrogeologia. Da mesma forma, são apresentadas as práticas amostrais de campo, as estratégias analíticas e os caminhos metodológicos para o tratamento dos dados, a partir da alusão aos principais trabalhos desenvolvidos pela comunidade científica internacional. Finalmente, são apresentadas e discutidas as iniciativas pioneiras em gases nobres no Brasil, com destaque para as aplicações no âmbito do Sistema Aquífero Guarani. Dessa forma, o presente trabalho fornece uma ampla visão do uso dos gases nobres e informações relevantes para a difusão das referidas técnicas no país.

Palavras-chaves: Gases nobres; Água subterrânea; Datação; Paleotemperatura.

Apêndice I: Desenvolvimento tecnológico envolvendo aplicação de gases nobres na hidrogeologia

5.2. Desenvolvimento de Modelagem Isotópica e Cronômetro ^4He - ^{81}Kr no SAG-Brasil

O uso do cronômetro ^4He - ^{81}Kr , enquanto metodologia de datação de águas subterrâneas muito antigas foi aplicado no SAG e representa uma experiência pioneira no Mundo. Trata-se de uma abordagem de caráter inovativo e que depende de parcerias internacionais para sua concretização, desde múltiplos esforços de coleta de dados, procedimentos analíticos de ponta, até o know-how de interpretação. O SGB envolveu-se nesta iniciativa pioneira através da Tese de Kirchheim (2021). O Apêndice II traz uma síntese da metodologia e dos resultados obtidos. A referida modelagem está sendo detalhada e aprimorada através de recente cooperação com a AIEA. Novas coletas para gases nobres, ^{81}Kr e ^{14}C serão executadas no SAG pelo SGB complementando aquelas já realizadas na Tese de Kirchheim (2021). A partir destes novos resultados o SGB em parceria com AIEA

e instituições acadêmicas associadas estão aptos a desenvolver o novo modelo conceitual de fluxo regional para o SAG e progredir com a etapa de modelagem matemática do mesmo sistema. O SGB possui expertise no tema e a técnica pode ser utilizada em outros sistemas aquíferos do país.

Apêndice II: Técnicas Avançadas com Radioisótopos

5.3. Diagnóstico do uso de Isótopos Estáveis nos Sistemas Aquíferos no Brasil

À medida que o SGB vai operando as redes de monitoramento isotópico de águas de chuvas, rios e águas subterrâneas, bem como executando projetos específicos em áreas com criticidade hidrológica e alvos de estudos de caráter integrado (São Luiz, Manaus, Verde Grande, Joinville), se torna possível sistematizar volumes maiores de informação e desenvolver diagnósticos para certas regiões e ou corpos hídricos específicos.

O *paper* apresentado na forma de resumo abaixo e na íntegra na forma de Apêndice representa o primeiro esforço conjunto de estabelecer linhas de base preliminares para os principais aquíferos no Brasil. Se enfatiza desde já, que o SGB, com o volume de informações que está sendo gerada no âmbito do Programa Nacional de Aplicações Isotópicas, será (e já é assim considerado) a instituição líder que irá pautar os diagnósticos e atlas isotópicos futuros no cenário nacional e continental.

DOI 10.14295/derb.v42.734

Derbyana, São Paulo, 42: e734, 2021

CONTRIBUIÇÃO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DA ÁGUA (H E O) NO CONHECIMENTO DOS AQUÍFEROS BRASILEIROS: ESTADO DA ARTE E PERSPECTIVAS FUTURAS

Didier GASTMANS

Lia Nogueira GARPELLI

Vinícius dos SANTOS

Camila de LIMA

Carolina Stager QUAGGIO

Lucas Vituri SANTAROSA

Resumo

As águas subterrâneas abastecem cerca de 50% de todos os municípios brasileiros, e sua crescente utilização deve-se à conjunção de condições climáticas, com excedentes hídricos importantes que possibilitam a recarga dos aquíferos, e ao arcabouço hidrogeológico do território nacional, constituído por vários aquíferos (porosos, fraturados e cársticos), associados às províncias geológicas e estruturais do país. Em função da importância das águas subterrâneas, isótopos estáveis de H e O vêm sendo empregados de maneira regular em estudos hidrogeológicos no Brasil desde a década de 1970. Observa-se um incremento em sua utilização no início do século XXI, associado ao estabelecimento de inúmeros grupos de pesquisa em hidrogeologia e ao desenvolvimento de técnicas analíticas que possibilitaram uma otimização analítica. O presente trabalho apresenta uma revisão sobre a aplicação de isótopos estáveis de H e O em estudos hidrogeológicos nos aquíferos brasileiros a partir de uma leitura crítica da bibliografia disponível, e divide-se em cinco capítulos. Inicialmente são apresentadas as bases teóricas para a aplicação de isótopos estáveis de H e O em estudos hidrogeológicos, seguida por uma revisão do conhecimento a respeito da composição isotópica da precipitação no país e seus controles, e do estado da arte da aplicação de isótopos estáveis no conhecimento hidrogeológico nacional. Finalmente são traçadas as lições aprendidas e apresentadas algumas oportunidades que se descortinam para as aplicações isotópicas em futuros estudos hidrogeológicos. Essa revisão permitiu a constatação de uma boa cobertura de dados isotópicos da precipitação, dados suficientes para estudos regionais, mas que apresentam uma defasagem temporal, pois a paralisação das observações nos anos 1980 prejudicou o monitoramento dos dados climáticos. De maneira geral observa-se que as maiores variações na composição isotópica são encontradas nos aquíferos de grande extensão e com porções confinadas, como os aquíferos da Bacia do Paraná e da Bacia Amazônica, refletindo condições de recarga pretéritas, estendendo-se por grandes períodos de tempo, entretanto a relação com aspectos climáticos e de posicionamento geográfico também acabam se refletindo na composição isotópica das águas subterrâneas. Apesar do número crescente de estudos que utilizam isótopos estáveis de H e O, especialmente nos aquíferos sedimentares mais importantes, existem desafios vislumbrados, que oferecem inúmeras novas possibilidades científicas. Observou-se que não existe,

dentre os trabalhos analisados, uma visão holística acerca da movimentação da água no ciclo hidrológico, partindo da compreensão da associação existente entre os fenômenos climáticos de larga escala e a recarga das águas subterrâneas. O mesmo vale para a sua aplicação conjunta com outros traçadores isotópicos (gases nobres e isótopos radioativos, por exemplo), com reconhecido potencial para fornecer estimativas de tempos de trânsito e misturas de águas, além de estudos voltados à compreensão das interações entre águas subterrâneas e superficiais.

Palavras-chave: Águas subterrâneas; Isótopos estáveis; Aquíferos; Brasil.

Apêndice III: Caracterização isotópica dos principais aquíferos no Brasil

5.4. Avanços na Interpretação das Assinaturas Isotópicas de Chuvas no Sudeste

Dados isotópicos de chuvas extraídos a partir da operação da rede GNIP permitem uma série de avaliações específicas sobre origem da umidade e os processos formadores de nuvens e precipitações. O *paper* abaixo representa uma das abordagens adotadas e publicadas no decorrer do ano de 2021. Vale lembrar que a mesma ainda não se valeu dos dados recentes, prestes a serem gerados no âmbito da rede GNIO operada pelo SGB. A informação primária prestes a ser geradas nas novas estações de coleta de chuva será extremamente valiosa para a comunidade geocientífica nacional e mundial.

How Regional Atmospheric Controls Explain the Isotopic Variability Based on Different Timescales Observation in the Central-Southeast Portion of Brazil

Journal: *Advances in Atmospheric Sciences*

Manuscript ID AAS-2021-0367

Manuscript Type: Original Article

Date Submitted by the Author: 09/15/2021

Complete List of Authors: Santos, Vinicius; São Paulo State University , Environmental Studies Center

Fleming, Peter; Center for the Development of the Nuclear Technology (CDTN – CNEN)

Mancini, Luís Henrique; Universidade de Brasília, Instituto de Geociências

Cota, Stela Dalva; Center for the Development of the Nuclear Technology (CDTN – CNEN)

Lima, Grazielle; São Paulo State University , Environmental Studies Center

Gomes, Rafaela; Environmental Studies Center, CEA - Centro de Estudos Ambientais

Kirchheim, Roberto; The Geological Survey of Brazil (CPRM-SGB), , Hydrology and Territorial Management Directory (DHT)

Sánchez-Murillo, Ricardo; Universidad Nacional; Heredia, Stable Isotopes Research Group and Water Resources Management Laboratory Gastmans, Didier; São Paulo State University, Environmental Studies Center

Resumo

Isotope ratios (O and H) of precipitation record the history of water phase transitions due to the fractionation processes occurring during transport, rain formation and precipitation. This study evaluated the isotopic composition of precipitation over the Central-Southeast region of Brazil, postulating how different timescales may contribute to the isotopic variability interpretation.

The monthly isotopic composition was associated with classical effects (amount precipitation, seasonality and continentality), demonstrating the importance of vapor recirculation processes and different regional atmospheric systems (South American Convergence Zone-SACZ and Cold Fronts-CF). Even though, the recirculation processes and atmospheric dynamics could also be observed on a daily timescale, the classical effects, especially the amount effect ($r \leq -0.37$) turned out to become less visible. Therefore, the assessment of the daily variability allowed to detect specific climatic features, such as the $\delta^{18}\text{O}$ depleted values (~ -6 to -8%) observed during wet season, that were associated with the convective activity (Outgoing Longwave Radiation - OLR $< 240\text{W/m}^2$ and negative values of Omega) and large moisture available showed by synoptic analysis. In addition, the daily isotopic analysis revealed the role of different moisture source, Atlantic Ocean, and the transport effects for large d-excess variability observed on daily basis, which at the end help to explain how atmospheric recirculation processes interact with convective activity and impact on rainfall formation processes. Our findings provide new understanding of rainfall sampling observation and highlight the importance that environmental isotopes have to the understanding on hydrometeorological processes, considering their different dynamics within space and different time scales.

Keywords: Precipitation; water stable isotopes; d-excess; moisture source and transport; Southern Atlantic Ocean and Amazon.

Apêndice IV: Controle Regional Atmosférico e Assinaturas Isotópicas na Porção Sudeste do Brasil- - Manuscrito original submetido e aprovado (aguardando publicação).

5.5. Aplicações de Isótopos Estáveis no SAG

No âmbito dos estudos isotópicos desenvolvidos no SAG, as coletas e análises geradas em projetos antecedentes, aquelas geradas na Tese de Kirchheim (2021),

assim como aquelas geradas nos poços monitorados pela Rede RIMAS (RS, PR, SP, MS) permitiram realizar uma abordagem específica. As diferenças espaciais das assinaturas isotópicas no SAG são evidentes e refletem padrões climáticas regionais. O Apêndice V fornece uma síntese histórica da evolução do conhecimento isotópico no SAG, devidamente publicado por Kirchheim *et al.* (2019) e traz as descrições estatísticas e espaciais de ditas assinaturas.

Apêndice V: Diagnóstico de Isótopos Estáveis no SAG.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas futuras são muito promissoras e sem dúvida alguma projetarão ainda mais o SGB como protagonista nesta área das geociências. O rico acervo de dados a ser erguido em função dos esforços de coleta precisam ser sistematizados e disponibilizados para toda a comunidade geocientífica nacional e internacional na forma de um sistema de banco de dados. As redes de monitoramento tanto GNIP como GNIR estão a um passo da consolidação, garantindo sua permanência e continuidade. O banco de dados vai se tornando mais valioso à medida que as séries históricas vão se tornando mais extensas e com mais dados agregados. O Programa de Aplicações Isotópicas em Hidrologia é uma realidade concreta e evidência deste fato é o fato das pesquisas realizadas no âmbito da DHT incorporarem estas técnicas, algumas vezes como temas centrais de trabalhos de pós-graduação. O mesmo vale para profissionais vinculados a outras instituições que acabam realizando suas pesquisas a partir de bancos de dados e temáticas geradas e próprias desta programa do SGB. O tema de isotopia, e o fato do SGB ser um Centro Colaborativo da AIEA e possuir um programa robusto de isotopia (como é o caso) abre inúmeras portas para cooperação nacional e internacional. O SGB, através da isotopia torna-se competitivo e credencia-se em participar de editais de cooperação internacional. Evidência disso são os editais já contemplados ao SGB através do mecanismo de CRP's da AIEA. Atualmente o SGB participa de 03 projetos internacionais com recursos da AIEA.

7. CONCLUSÕES

O Programa de Aplicações Isotópicas na Hidrologia precisa ser continuado e reforçado. O ano de 2022 é crucial pois marca a disponibilização dos dados para a sociedade, seja através dos memoriais de GNIP, através dos bancos de dados abertos, ou na forma de atlas isotópicos para o país ou regiões específicas. A possibilidade de contar com retaguarda analítica para estáveis abre janelas impressionantes pois não somente minimiza os obstáculos inerentes à contratação de laboratório externo (sejam burocráticos e ou operacionais devido às frequentes panes no parque analítico das instituições acadêmicas), como abre possibilidades de trabalhos conjuntos. Pelo teor dos trabalhos de inovação apresentados na íntegra nos apêndices torna-se bastante clara a robustez do programa e os alvos que podem ser perseguidos. Fica a demanda do aprimoramento em termos de programação e execução.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGGARWAL, P. K. *et al.* Stable isotopes in global precipitation: A unified interpretation based on atmospheric moisture residence time. **Geophysical Research Letters**, v.39, n.11, p. 1-6, jun. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1029/2012GL051937>
- COPLEN, T. R.; HERCZEG, A. L.; BARNES, C. Isotope Engineering – Using Stable Isotopes of the Water Molecule to Solve Practical Problems. *In*: COOK, P.; HERCZEG, A. L. (eds.). **Environmental Tracers in Subsurface Hydrology**. Boston: Springer, 2000. P. 79-110. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6_3
- EZAKI, S. *et al.* Geochemical evolution, residence times and recharge conditions of the multilayered Tubarão aquifer system (State of São Paulo - Brazil) as indicated by hydrochemical, stable isotope and ^{14}C data. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v.56, n. 5-6, p. 1-18, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1797714>
- FAMIGLIETTI, J. S. The global groundwater crisis. **Nature Climate Change**, v.4, p. 945–948, out. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/nclimate2425>
- KIRCHHEIM, R. E. **Gases Nobres e Dinâmica Regional do Sistema Aquífero Guarani**. 2021. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2021. (Aprovada, aguardando revisão para publicação)

- KIRCHHEIM, R. E. *et al.* Aplicação de gases nobres e seus isótopos na hidrogeologia. **Derbyana**, v.42, 2021. DOI: <https://doi.org/10.14295/derb.v42.744>
- KIRCHHEIM, R. E. *et al.* The use of isotopes in evolving groundwater circulation models of regional continental aquifers: The case of the Guarani Aquifer System. **Hydrological Processes**, v.33, n.17, p. 2266-2278, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/hyp.13476>
- PERRONE, D.; JASECHKO, S. Deeper well drilling an unsustainable stopgap to groundwater depletion. **Nature Sustainability**, v.2, n.8, p. 773-782, jul.2019. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0325-z>
- SÁNCHEZ-MURILLO, R. *et al.* Tropical precipitation anomalies and d-excess evolution during El Niño 2014-16. **Hydrological Processes**, v.31, n.4, p. 956-967, fev. 2017. DOI: [10.1002/hyp.11088](https://doi.org/10.1002/hyp.11088)
- STEPHENS, G. L. *et al.* Earth's water reservoirs in a changing climate. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v.476, n.2236, abr. 2020. Article ID 20190458. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.2019.0458>

Apêndices

Apêndice I – Desenvolvimento Tecnológico Envolvendo Aplicação de Gases Nobres na Hidrogeologia

Apêndice II - Técnicas Avançadas com Radioisótopos

Apêndice III – Caracterização Isotópica dos Principais Aquíferos no Brasil

Apêndice IV – Controle Regional Atmosférico e Assinaturas Isotópicas na Porção Sudeste do Brasil

Apêndice V – Diagnóstico de Isótopos Estáveis no SAG.

APLICAÇÃO DE GASES NOBRES E SEUS ISÓTOPOS NA HIDROGEOLOGIA

Roberto Eduardo KIRCHHEIM

Kiang Huang CHANG

Didier GASTMANS

Sibele EZAKI

Márcia Regina STRADIOTO

ABSTRACT

APPLICATION OF NOBLE GASES AND THEIR ISOTOPES IN THE HYDROGEOLOGY. As the demands for water increase, it is imperative to better assess the dynamics of groundwater circulation in aquifers, information that is considered indispensable for sustainable management. The techniques involving environmental tracers and, among these, specifically those inherent to noble gas isotopes, provide valuable information, such as groundwater residence times and recharge paleo- temperatures. Noble gases, namely He, Ne, Ar, Kr and Xe, have physical and chemical properties that vary systematically with their atomic weight, in addition to wide variations in their isotopic compositions resulting from nuclear processes from relatively more abundant parent elements. Because they are inert, noble gases do not undergo chemical and isotopic changes in water-rock interactions. Their presence in groundwater can be interpreted as mixing of atmospheric and non-atmospheric components (radiogenic and/or terrigenous). While the atmospheric component keeps records of past dynamics associated with recharge processes and, therefore, of paleoenvironments and climate, the non-atmospheric components, essentially associated with He isotopes (^3He and ^4He), as well as radiogenic isotopes, including ^{81}Kr , ^{85}Kr and ^{39}Ar , provide valuable chronological information. This paper presents a complete bibliographic review on the meaning of the concentration of noble gases dissolved in water, their respective components and the methodological paths used to extract hydrogeological information. In the same way, field sampling practices, analytical strategies and methodological paths for data treatment are presented on the basis of the allusion to the main works developed by the international scientific community. Finally, the antecedents of noble gases in Brazil are presented and discussed, with emphasis on the Guarani Aquifer System, which has been the object of pioneering and current development with the application of noble gases. The paper provides a broad view of the use of noble gases and relevant information for the dissemination of these techniques in Brazil.

Keywords: Noble gases; Groundwater; Residence Time; Paleotemperatures.

1 INTRODUÇÃO

A água subterrânea constitui recurso vital para o atendimento das demandas domésticas, da agricultura e da indústria ao longo da história humana. As extrações desse recurso intensificaram-se a partir da década de 1950, em função de avanços tecnológicos, como conhecimento geológico, técnicas construtivas, tecnologia de bombeamento e eletrificação rural.

Conforme FAMIGLIETTI & FERGUSON (2021) e JASECHKO & PERRONE (2021), em virtude de secas, uso crônico e excessivo, vulnerabilidade natural à contaminação e falta de uma gestão eficaz, os níveis potenciométricos seguem crescendo com perdas na qualidade das águas subterrâneas.

No Brasil, apesar da aparente abundância em recursos hídricos superficiais e subterrâneos, há registros de conflitos relacionados à quantidade e ou qualidade dos mesmos (CONICELLI *et al.* 2021). Avaliações específicas e aprofundadas destes cenários sugerem, invariavelmente, a existência de gargalos financeiros, técnicos e institucionais, e nem sempre as águas subterrâneas recebem a atenção necessária, sendo em muitos casos relegada a uma condição de solução paliativa e imediatista, mesmo que sua relevância na contabilidade hídrica prove o contrário.

Informações relacionadas à movimentação da água nos aquíferos, base para a gestão efetiva dos mesmos, podem ser obtidas a partir de traçadores ambientais na hidrogeologia. Dentre estes traçadores, os gases nobres (doravante GN), incluindo os seus isótopos, se destacam como apropriados para estimar tempos de residência das águas subterrâneas e paleotemperaturas de recarga (TGN) (LU *et al.* 2014).

Pelo fato de serem inertes e terem isótopos produzidos pelo decaimento natural de radionuclídeos, os GN não sofrem alterações químicas e isotópicas nas interações água-rocha (PINTI & MARTY 1998). As variações isotópicas dos GN permitem que os mesmos sejam usados como traçadores de idades de larga amplitude temporal (COOK 2020), desde juvenis com meses (^3H , $^3\text{H}/^3\text{He}$) até antigas com centenas/milhares (^{39}Ar , ^4He) e até milhões de anos (^4He , ^{81}Kr).

Qualquer água em equilíbrio com a atmosfera, antes de ser incorporada às águas subterrâneas, pode ser considerada como um repositório de informações ambientais pretéritas. KIPFER *et al.* (2002) refere-se a esta proposição como sendo um axioma, aceito como uma verdade de caráter consensual e âncora para dedução de outras conclusões inerentes ao uso das técnicas envolvendo os GN.

O uso de GN e seus isótopos na hidrogeologia pode ser considerado ainda limitado no Brasil

(STUTE *et al.* 1995, KIMMELMANN *et al.* 1995, AGGARWAL *et al.* 2015, CHATTON *et al.* 2016). A partir da experiência acumulada nos principais aquíferos do mundo e, no Brasil, principalmente como resultado das iniciativas no Sistema Aquífero Guarani (SAG), tornam-se claras as amplas e valiosas aplicações potenciais dos GN no contexto nacional, independente da escala de abordagem e/ou do tipo de arcabouço geológico-estrutural específico.

O presente estudo apresenta os principais conceitos e particularidades metodológicas envolvendo a aplicação de GN na hidrogeologia, com o objetivo de apoiar e despertar o interesse em seu uso.

2 GASES NOBRES

Os GN constituem o grupo 18 (VIIIa) da tabela periódica, cujas propriedades apresentam pouca variação, razão pela qual, experimentalmente, são abordados de forma coletiva. Sua denominação como sendo “gases raros” denota sua relativa escassez na natureza; são considerados elementos traços por excelência, muito embora a concentração do elemento Ar na atmosfera componha 1% da composição.

O comportamento dos GN na natureza é governado apenas por processos físicos relativamente simples como difusão, dissolução, adsorção, partição e transformações nucleares. Por esta razão, são considerados excelentes traçadores geoquímicos para investigar sistemas ambientais e geológicos (AESCHBACH-HERTIG *et al.* 1999). O atributo “gases nobres” e/ou “gases inertes” deve-se à

resistência com que estes elementos se engajam em reações químicas. Não significa que não o venham a fazer, porém, quando o fazem, é sempre a partir de interações baseadas em forças de Van der Waals (OZIMA & PODOSEK 2002).

É justamente esta escassez, traduzida em valores de *background* baixíssimos, que permite que efeitos que não sejam intrinsecamente característicos dos GN possam ser detectados a partir dos mesmos, tornando-os traçadores em potencial (OZIMA & PODOSEK 2002) (Figura 1).

De acordo com PORCELLI *et al.* (2002) uma expressiva parte das informações disponíveis sobre o sistema terrestre e solar advém da observação dos GN. Suas variações isotópicas refletem processos de diferenciação planetária que geraram fracionamento entre os GN e seus elementos parentais (PORCELLI & BALLENTINE 2002). A diferenciação planetária em manto e crosta continental, as diferentes taxas de produção radiogênica de GN (a partir de U, Th e K) e o escape pretérito de gases para a atmosfera resultaram na formação de reservatórios (manto, crosta e atmosfera) com abundância e assinaturas isotópicas distintas. Existem vários processos (reações) geradores da grande variação isotópica de GN observada na natureza, e que ocorrem em maior ou menor intensidade de acordo com o reservatório avaliado. De forma geral, estas reações podem ser do tipo nucleogênicas, radiogênicas e fissiogênicas, incluindo reações de espalção e fissão espontânea. BALLENTINE & BURNARD (2002), BALLENTINE *et al.* (2002) e GRAHAM (2002) oferecem uma ampla revisão dos processos de formação de isótopos de GN. As reações nucleares não produzem apenas isótopos está-

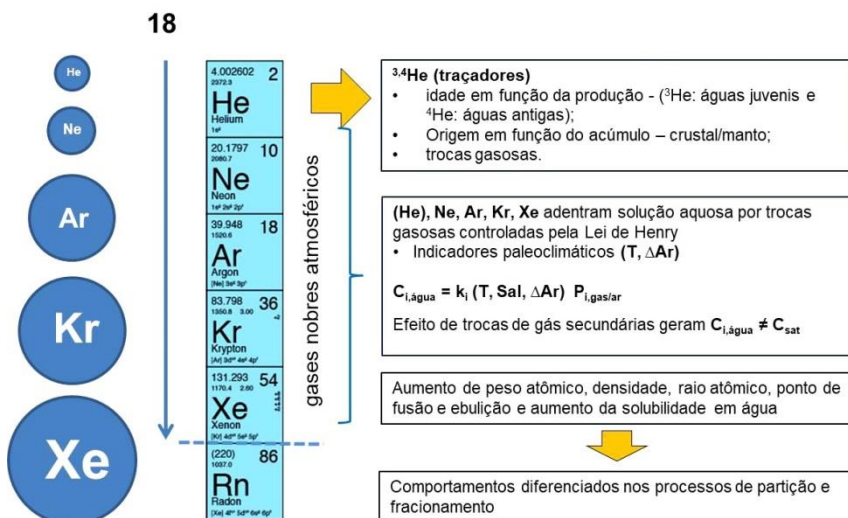


FIGURA 1 – Síntese do uso de GN em estudos hidrogeológicos. Modificado de KIPFER (2018).

veis, mas também isótopos radioativos, com as mesmas características de inabilidade de participarem de reações químicas. Alterações em suas concentrações decorrem de processos físicos, como produção-decaimento radiogênico e mistura.

Os GN possuem propriedades físicas e químicas que variam sistematicamente com seu peso atômico, além de amplas variações em suas composições isotópicas decorrentes de processos nucleares a partir de elementos parentais relativamente mais abundantes.

Enquanto nos demais campos da geoquímica os GN de origem atmosférica são considerados “contaminação”, nas águas subterrâneas os GN conformam importante e abundante parcela (KIPFER *et al.* 2002). As concentrações destes isótopos radioativos de GN podem ser usadas para calcular o tempo decorrido desde o instante em que o sistema comporta-se como isotopicamente fechado, ou seja, o tempo no qual o decaimento passa a ser o único processo determinante de alteração das respectivas concentrações. De acordo com BETHKE & JOHNSON (2008), esta afirmação ampara-se no conceito de fluxo a partir do modelo em pistão, a partir do qual, a recarga de um volume de água que se processou em um determinado local migrou ao longo de uma linha de fluxo até sua posição local de coleta e análise isotópica. Vale lembrar que as referidas concentrações podem ser alteradas por processos denominados de dispersão hidrodinâmica (CASTRO & GOBLET 2005, BETHKE & JOHNSON 2008).

Alguns destes isótopos possuem meia vida similar ao tempo de renovação da água em sistemas naturais e podem ser usados para determinar o tempo de residência. No âmbito supergênico (atmosfera e hidrosfera) os GN fornecem elementos decisivos para o entendimento dos padrões de fluxo em sistemas hidrológicos e bacias oceânicas, além de constituírem-se em traçadores de idades e indicadores paleoclimáticos.

O advento de modernas técnicas analíticas permitiu a determinação de GN e seus isótopos nos mais variados tipos de meios, tanto geológicos como cosmogênicos. Os progressos na sua compreensão geoquímica estiveram subordinados ao ritmo do desenvolvimento das técnicas de espectrometria de massa (KIPFER *et al.* 2002). Espectrômetros de massa de ressonância magnética com resolução capaz de medir as razões isotópicas de $^3\text{He}/^4\text{He}$ foram descritos de forma pioneira por MAMYRIN *et al.* (1969) e MAMYRIN & TOLSTIKHIN (1984).

3 GASES NOBRES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Os GN são encontrados nas águas subterrâneas e sua abundância pode ser interpretada como uma mistura das componentes atmosférica e não atmosférica. A componente atmosférica é composta das concentrações devido ao equilíbrio com o ar atmosférico (C_{eq}) e à parcela de excesso de ar (C_{eA}), conforme será definido a seguir. A componente não atmosférica, por sua vez, é produzida pelo decaimento radioativo ou indiretamente por subsequentes reações nucleares desencadeadas inicialmente por processos de desintegração radioativa (KIPFER *et al.* 2002). Esta componente é denominada de radiogênica (C_{rad}) em função dos processos que a originam. Os autores acima reconhecem como gases nobres ou componentes terrigênicos (C_{ter}), aqueles formados em diferentes compartimentos geoquímicos sólidos da terra (crosta terrestre; manto, normalmente observada em regiões ativas vulcânicas e de tectonismo extensional). A resolução do sistema de equações (Figura 2) a partir das técnicas de modelagem inversa, incluindo o desenvolvimento dos métodos de estimação da componente de excesso de ar (C_{eA}), fornece insumos para a estimação das temperaturas de recarga a partir dos gases nobres (TGN) e das componentes não atmosféricas para efeitos

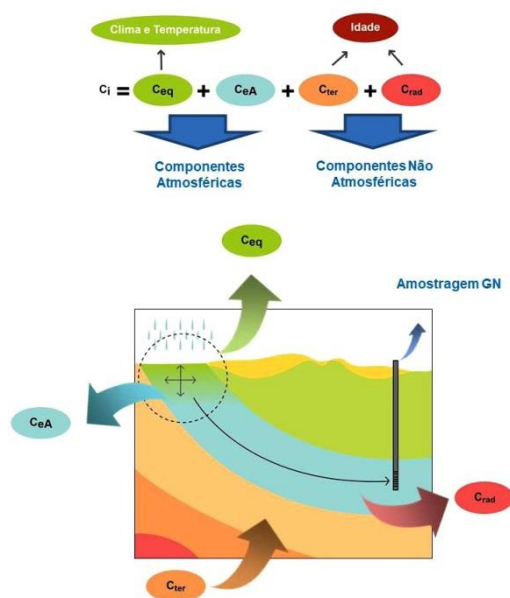


FIGURA 2 – Modelo conceitual sobre a mistura de diferentes componentes de GN nas soluções de águas subterrâneas. Extraído de KIRCHHEIM (2021).

de datação (AESCHBACH-HERTIG *et al.* 1999, BALLENTINE & HALL 1999).

A concentração de um determinado GN medida em laboratório, denominada de C_{i_m} , representa uma mistura destas componentes em diferentes proporções (KIPFER *et al.* 2002) (Figura 2).

De acordo com KIPFER *et al.* (2002), o entendimento e a quantificação parcial destas distintas componentes que compõem a concentração medida dos GN é o desafio, cuja solução permite suas aplicações na hidrogeologia. Enquanto a componente atmosférica de GN pode ser interpretada em termos das condições físicas e climáticas que prevaleciam durante os eventos de recarga, as parcelas terrigênicas e radiogênicas de GN fornecem informação sobre os tempos de residência da água no substrato aquífero e a origem dos fluidos, respectivamente.

De forma distinta aos demais GN, o He e, secundariamente também o Ar, possuem componentes não atmosféricas. Vale ressaltar que o He total é constituído pela soma da concentração presente de seus isótopos ^4He e ^3He , cada qual com expressivas componentes não atmosféricas específicas e que precisam ser mensuradas (SCHLOSSER *et al.* 1989).

O ^3He possui uma componente radiogênica, também denominada de tritigênica (formada a partir do decaimento radiogênico do trítio - ^3H).

Para que se possa interpretar e usar as informações das concentrações medidas de GN é necessário estimar suas contribuições individuais, ou seja, separar as componentes que contribuem para as concentrações totais de cada um deles, e às respectivas razões isotópicas, no caso do He. A separação

destas componentes baseia-se em algumas premissas: (i) cada um dos reservatórios naturais de GN contribui com uma parcela bem conhecida e parcial da concentração total de GN em uma determinada amostra; (ii) a amostra de água subterrânea coletada deve ser representativa de um único aquífero, sem ter sido afetada por mistura ou difusão. A mistura de águas de origens distintas e com diferentes temperaturas de equilíbrio com o ar resulta em uma composição final cuja temperatura de equilíbrio se desconhece e que não mais pode ser interpretada como uma soma de componentes parciais.

Todas as técnicas de separação de componentes partem do princípio de que as concentrações de GN medidas em uma determinada amostra representam a soma dos componentes parciais, conforme a Equação 1 (KIPFER *et al.* 2002):

$$C_{i_m} = C_{i_{eq}} + C_{i_{eA}} + C_{i_{ter}} + C_{i_{rad}} \quad \text{Eq. 1}$$

Importante ressaltar que para permitir que o sistema de equações das componentes de GN seja considerado possível, a contribuição não atmosférica do Ar deve ser negligenciável; o mesmo deve valer para o caso do Ne, Kr e Xe (LEHMANN *et al.* 1993). Para os GN acima citados vale a Equação parcial 2 (MATSUMOTO *et al.* 2018).

$$C_{i_m} = C_{i_{eq}} + C_{i_{eA}} \quad \text{Eq. 2}$$

Estabelece-se, portanto, um sistema de equações, composto das equações parciais para cada um dos GN e isótopos de He, conforme ilustrado na figura 3.

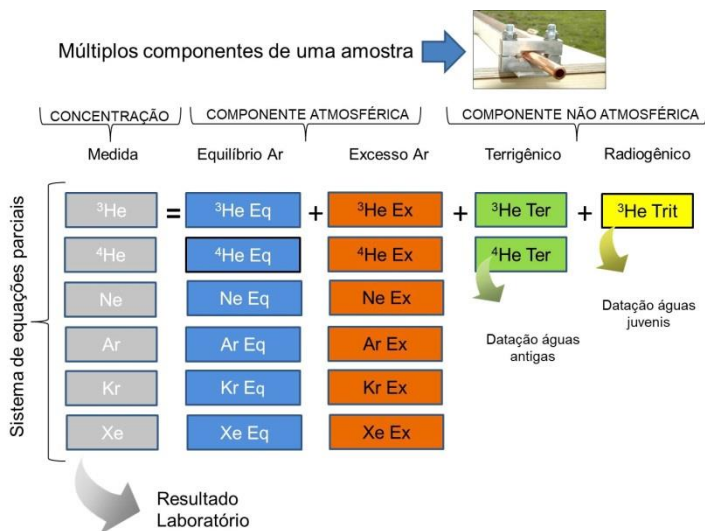


FIGURA 3 – O Sistema de Equações representa as distintas componentes para cada GN e ou isótopo de GN. Modificado de MATSUMOTO (2018).

3.1 Concentração atmosférica de equilíbrio

A concentração de GN na fase aquosa é governada pela solubilidade de GN atmosféricos na água superficial. As respectivas concentrações de equilíbrio dependem da temperatura (T) e salinidade (S) da água, assim como da pressão atmosférica (P). Amostras de água com uma interface livre com a atmosfera tendem a dissolver GN até que seja alcançado o estado de equilíbrio termodinâmico entre as fases aquosas e gasosas, trocas estas que a literatura reconhece como sendo muito rápidas (KIPFER *et al.* 2002).

A solubilidade aumenta com a massa atômica devido à menor energia cinética (menor difusão) das moléculas maiores. O He, mais leve, apresenta a menor solubilidade, enquanto o Xe, mais pesado, é o GN de maior solubilidade. O Ar é o GN mais abundante na atmosfera e por isso, possui a maior concentração dissolvida na água em equilíbrio com o ar. O Xe é menos abundante na atmosfera e, apesar de sua alta solubilidade, é o que apresenta a mais baixa concentração em solução aquosa equilibrada com o ar.

A partição de gás na interface entre ar e água pode ser descrita pela lei de Henry, que assume que as concentrações de GN nas duas fases são proporcionais entre si, conforme equação 3.

$$C_i^{\text{gas}} / C_i^{\text{agua}} = H_i'(T, C_j^{\text{agua}}, \dots) \approx H_i'(T, S) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde C_i^{gas} e C_i^{agua} denotam as concentrações

de um gás específico nas fases gasosas e aquosas e H_i' representa a constante de Henry adimensional, a qual depende de T e H_i' da concentração de todas as demais espécies dissolvidas C_j . Para a maior parte das aplicações a dependência de H_i' das interações entre os solutos (C_j) pode ser negligenciada porque estas concentrações são baixas, considerando-se que os GN atmosféricos dissolvidos se comportam como GN ideais. Logo, o efeito total dos solutos na dissolução de cada um dos GN específicos pode ser expresso a partir da dependência de H_i' à salinidade (S). As concentrações de equilíbrio atmosférico podem ser calculadas a partir da solubilidade fornecida em diversas referências, tais como: (i) WEISS (1970, 1971) e WEISS & KYSER (1978), que fornecem valores de concentrações de solubilidade em equilíbrio para pressões totais de 1 atm e; (ii) CLEVER (1979a, b; 1980) para solubilidades em fração molar e incorporando os coeficientes de salinidade de SMITH & KENNEDY (1983).

KIPFER *et al.* (2002) sugerem nova formulação generalizada a partir de equações de regressão do tipo Setchenov para acomodar a dependência no conteúdo salino.

3.2 Concentração de excesso de ar

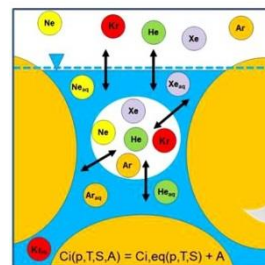
As águas subterrâneas podem conter concentrações de GN maiores do que as esperadas em função do equilíbrio alcançado com a atmosfera, ou seja, $C_m > C_{eq}$. HEATON & VOGEL (1979, 1981) chamaram estas concentrações adicionais de Excesso de Ar (C_{eA}).

Esta componente é gerada pelo reequilíbrio entre a água e o ar aprisionado na forma de bolhas, que pode cobrir até cerca de 10% da porosidade da matriz na zona parcialmente saturada. Durante o desenvolvimento de eventos de recarga, a ascensão freática acaba por atrapar bolhas de ar na zona não saturada. Um leve incremento de pressão na água subterrânea contendo microbolhas de ar conduz a um novo estado de equilíbrio entre o ar aprisionado e a água. A figura 4 ilustra de forma sintética o modelo conceitual de formação da parcela de excesso de ar (C_{eA}) nos GN.

Existem diferentes modelos que descrevem a C_{eA} de GN nas águas subterrâneas, incluindo a previsão de fracionamento que se processa na referida parcela: (i) Modelo de Excesso Sem Fracionamento – UA (STUTE 1989, 1995b); (ii) Modelo de Reequilíbrio – PR/MR (STUTE 1989, STUTE *et al.* 1995); (iii) Modelo de Equilíbrio fechado com aprisionamento de ar – CE (AESCHBACH-HERTIG *et al.* 2000); (iv) Modelo da Pressão Negativa – NP (MERCURY *et al.* 2004); (v)

$$\Delta C_{eA} = \left(\frac{C_{\text{medido(GN)}}}{C_{\text{equilíbrio (GN)}}} - 1 \right) \times 100$$

Intervalo típico: $\Delta \sim 20\%$ a 50%



Admissão de parcelas de ar devido à dissolução de bolhas de ar em resposta às flutuações de nível (aumento de pressão) no transcorrer de um evento de recarga

$$C_{\text{atmosférico}} > C_{\text{equilíbrio}}$$

FIGURA 4 – Modelo conceitual de formação da componente de excesso de ar (C_{eA}). Modificado de KIPFER *et al.* (2002).

Modelo de Depleção de Oxigênio – OD (HALL *et al.* 2005); (vi) Modelo de Difusão de Gás – GR (SUN *et al.* 2008).

Diferentes difusividades moleculares levam a fracionamento da C_{eA} em relação ao ar atmosférico. O modelo PR prediz que a depleção das frações iniciais de C_{eA} é maior nos gases nobres leves, enquanto os mais pesados estariam relativamente enriquecidos nos excessos remanescentes. Apesar de aceitar o fato de que a formação da C_{eA} produza um padrão de enriquecimento de GN pesados nas águas subterrâneas, os processos físicos que o governa são muito distintos. Conforme AESCHBACH & SOLOMON (2013), ocorre um fracionamento em relação às parcelas de ar considerado puro. Para o caso de quantidades moderadas de C_{eA} e fracionamento pequeno, os modelos levam a previsões similares de fracionamento de GN. Segundo estes mesmos autores, em casos de fracionamento expressivo, os modelos diferem significativamente em suas previsões. O Modelo CE

relaciona a quantidade e o fracionamento do C_{eA}

diretamente com parâmetros físicos observáveis e que controlam a partição na interface ar/água. Devido a este fato, este modelo tende a ser o mais aceito e utilizado (KIPFER *et al.* 2002).

Diversos pesquisadores, como STUTE *et al.* (1995), AESCHBACH-HERTIG *et al.* (1999, 2000), BALLENTINE & HALL (1999),

WEYHENMEYER *et al.* (2000) e HOLOCHER *et al.* (2001), demonstraram que, muito embora grande parte da parcela C_{eA} seja de fato atmosférica, existem algumas parcelas de C_{eA} que não ocorrem devido à injeção, aprisionamento e dissolução completa de ar puro no subsolo. A compreensão, estimação e aplicação da parcela de C_{eA} é um assunto que suscita intensos e atuais debates.

3.3 Concentração não atmosférica

Segundo ANDREWS (1985), os isótopos ^3He , ^4He e ^{40}Ar são produzidos a partir de processos radiogênicos em rochas da crosta e reservatórios sólidos do manto, sendo denominados de terrígenos. O ^3He é gerado por intermédio da ação de nêutrons de Li, sendo o fluxo de nêutrons crustais resultado de reações do tipo (α , n) em núcleos leves (ANDREWS 1985). O ^4He é gerado pelo decaimento de U e Th e de seus isótopos irmãos, en-

quanto o isótopo ^{40}Ar e formado pela captura ele-

trônica de ^{40}K (HEATON 1984).

Os fluidos originados e associados a reservatórios crustais e/ou mantélicos possuem características isotópicas de GN reveladores de feições geoquímicas importantes, especialmente a razão $^3\text{He}/^4\text{He}$. A figura 5 ilustra de forma conceitual estas diferenças no enriquecimento em ^3He e/ou ^4He

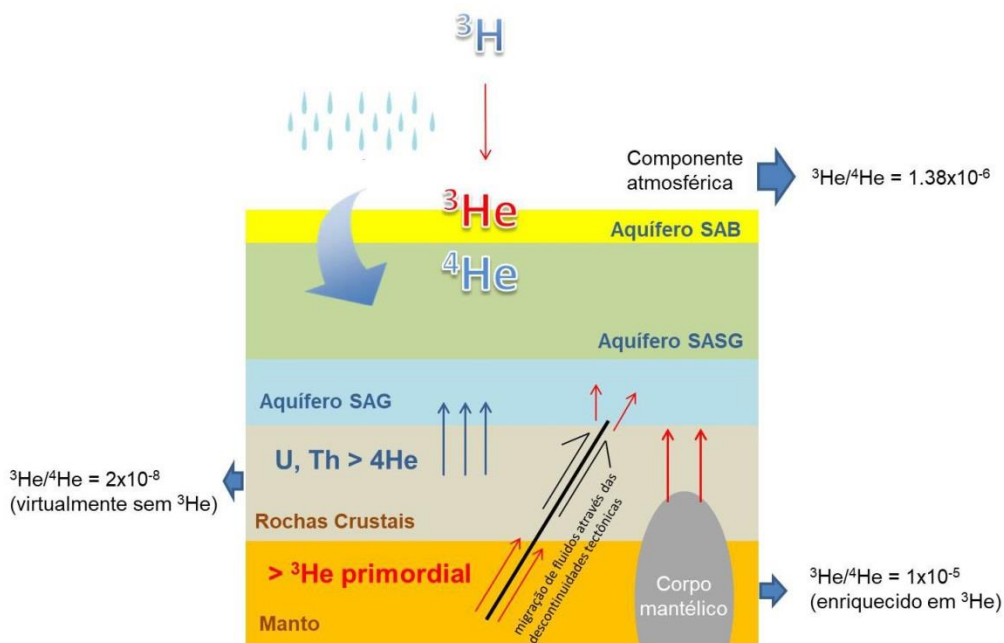


FIGURA 5 – Modelo conceitual das diferentes componentes de He e suas respectivas fontes. Modificado de MATSUMOTO (2018).

radiogênico (com origem no manto e rochas crustais) em comparação à componente atmosférica.

A crosta continental é enriquecida isotopicamente em ^4He , produzido *in-situ* por reações nucleares em rochas e minerais crustais, e apresenta razões

$^3\text{He}/^4\text{He} < 10^{-7}$ (MAMYRIN & TOLSTIKHIN 1984, BALLENTINE & BURNARD 2002). A literatura comumente refere-se a este He crustal como sendo “radiogênico”.

O manto, por sua vez, contém tanto He de produção recente como também relictos de He isotopicamente enriquecido em ^3He (^3He primordial), herdado durante a formação do planeta, e apresenta razões $^3\text{He}/^4\text{He} > 10^{-5}$ (MAMYRIN & TOLSTIKHIN 1984, PORCELLI & BALLENTINE 2002, GRAHAM 2002), enquanto a razão atmosférica para $^3\text{He}/^4\text{He}$ é de $1,38 \times 10^{-6}$ (PINTI & MARTY 1998). Informações mais detalhadas sobre produção e comportamento de GN no manto e na crosta podem ser encontradas em PORCELLI & BALLENTINE (2002) e BALLENTINE & BURNARD (2002), respectivamente.

3.4 Separação de componentes

A separação das componentes implica em resolver o sistema de equações imposto pela equação 1, ilustrado pela figura 2. As principais técnicas para proceder com a separação de componentes são: (i) usando apenas o Ne; (ii) usando todo o conjunto de GN em abordagem iterativa; (iii) usando todo o conjunto de GN em técnicas de modelagem inversa, sendo esta considerada a mais empregada atualmente (MATSUMOTO *et al.* 2017).

A partir da modelagem inversa, a equação 1 pode ser reescrita como um sistema de equações explícito, ao inserir as equações descritivas da componente de equilíbrio e do excesso de ar. Restringindo o problema aos gases atmosféricos, restam equações para as componentes de equilíbrio e excesso de ar do Ne, Ar, Kr e Xe.

Os resultados obtidos pela modelagem inversa não são os componentes individuais, mas valores para os parâmetros a partir dos quais a componente de equilíbrio e a C_{eA} podem ser calculados para todos os GN (incluindo ^3He e ^4He). Os erros experimentais são usados como fatores com pesos garantindo que cada uma das medições individuais tem ponderação apropriada na determinação dos parâmetros finais. Além disto, o uso dos erros experimentais permite derivar estimadores objetivos para os valores dos parâmetros obtidos.

Ressalta-se, novamente, a necessidade de processar a separação das componentes, baseada no

fato de que existem GN com concentrações puramente de componentes atmosféricas e devido ao excesso de ar (Equações 1 e 2, Figura 3).

Dentre as ferramentas existentes para processamento dos dados de GN, citam-se as mais conhecidas: INOBLE (PEETERS *et al.* 2002), PANGA (JUNG & AESCHBACH 2018) e DGMETA (JURGENS *et al.* 2020).

4 ASPECTOS METODOLÓGICOS Existem

procedimentos específicos e aplicáveis a diferentes isótopos de GN, tanto no que se refere à amostragem como em relação às técnicas empregadas nas determinações analíticas.

4.1 Amostragem de água subterrânea e gás

As amostragens para He, Ne, Ar, Kr, Xe, razões $^3\text{He}/^4\text{He}$ e $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ são realizadas a partir de alíquotas de água subterrânea. Dentre os métodos utilizados nas amostragens das espécies supracitadas, os mais usuais são o aprisionamento de amostras de água em tubos de cobre e o uso de amostradores passivos (difusivos). O manual de coleta para GN desenvolvido pelo laboratório IHL-AIEA (2010) fornece uma comparação entre ambos os procedimentos.

A figura 6 ilustra os procedimentos de campo para coleta de gases nobres a partir do armazenamento de água subterrânea em tubos de cobre de 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Os tubos ficam apoiados em um suporte de alumínio com braçadeiras de aço, e nas extremidades o tubo é fixado por grampos, que são parafusados com o uso de uma chave. As braçadeiras devem ser bem apertadas/fechadas, porém com o cuidado de não provocar a quebra do tubo. O poço a ser amostrado não deve permitir troca gasosa (contato da água com o ar), sendo ideal que a água subterrânea esteja sendo extraída a uma pressão suficiente e constante sem a presença de borbulhamento e/ou desgaseificação (TORGESEN & STUTE 2013, USGS 2019, EAWAG 2021).

As amostragens para ^{81}Kr , ^{85}Kr e ^{39}Ar , por sua vez, são constituídas de alíquotas de gás obtidas por intermédio de extratores de gás. As amostragens baseadas em sistemas de extração de gás *in-situ* precisam atender as seguintes premissas: (i) garantir estanqueidade evitando a contaminação da amostra com o ar moderno (gases atmosféricos), (ii) operar altas taxas de extração de gás para reduzir o tempo e o volume de água amostrada; e (iii) possuir robustez e simplicidade para uso

em condições de campo e transporte até os locais de amostragem. Utilizam-se dois tipos de sistemas extratores de gás em campo: (a) baseados em câmaras de ex- tração com cilindros a vácuo e, (b) baseados em contadores de membrana. Em ambos os casos, as amostras são transferidas do poço ao sistema ex- trator no qual se processa a filtragem das partícu- las maiores da água e extração e descarga do gás.

Ambos possuem o mesmo arranjo de válvulas e medidores de pressão e controle para fluxo de água e gás (PURTSCHERT *et al.* 2013). A figura 7 ilustra o arranjo de campo para as extrações de gases a partir da água subterrânea. O protótipo extrator visualizado abaixo (EDGAR-2, construído por LEBAC-UNESP) é análogo ao modelo EDGAR (*Extraction of Dissolved Gas for Analysis of Radiokrypton*), originalmente de-



FIGURA 6 – Fluxograma dos procedimentos operacionais para a amostragem de água subterrânea para análise de GN. Extraído de KIRCHHEIM (2021). SAG: Sistema Aquífero Guarani.

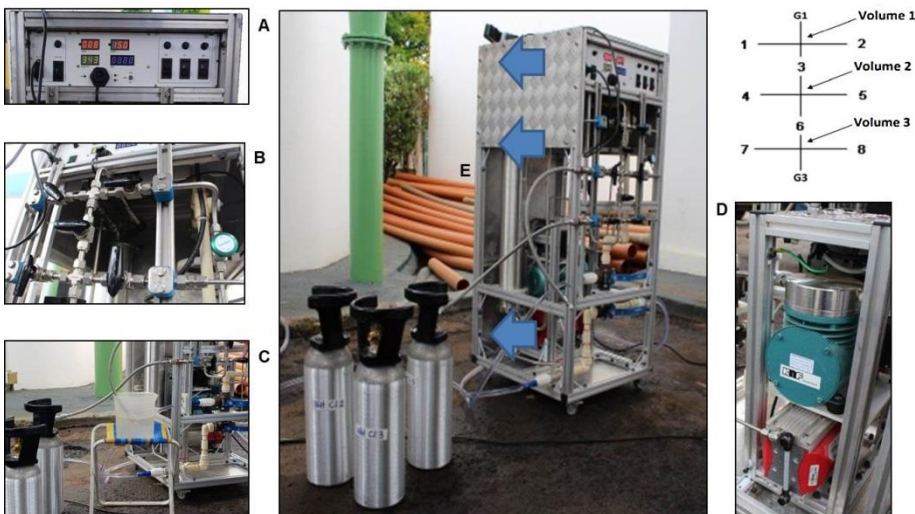


FIGURA 7 – Sistema extrator baseado em contadores de membrana (EDGAR-2) em pleno funcionamento: A - Painel de controle de temperatura e pressão, B - Sistema de válvulas; C - Saídas de água desgaseificada; D - Sistema de bombas, E - Membrana contadora (Extraído de KIRCHHEIM 2021).

envolvido na Universidade de Illinois, Chicago (PROBST *et al.* 2006).

PROBST *et al.* (2007) demonstram a eficiência de extração de gás usando o O_2 dis. como *proxy* antes e depois da passagem de água através da membrana a taxas de fluxo da ordem de 4 a 34 L/min.

Dentre as vantagens destacadas por PURTSCHERT *et al.* (2013), podem ser incluídas a disponibilidade e custo das membranas no mercado; a atuação de membranas em paralelo (permitindo maior fluxo de água subterrânea na entrada), assim como em série (aumentando a eficiência da extração); montagem em sistema robusto, compacto e de fácil transporte e operação e; a operacionalidade do sistema a diferentes taxas de fluxo. Por outro lado, o sistema com membranas apresenta alta sensibilidade à composição química e à temperatura da água subterrânea ($< 70^\circ C$); não é apropriado na presença de substâncias que diminuam a tensão superficial da água; é sensível à presença de matéria precipitada ou em suspensão, capaz de obstruir os poros da membrana e; necessita de cuidados especiais na sua regeneração.

Atualmente, estão em desenvolvimento equipamentos com membranas contadoras menores, e que, *a priori*, permitem amostragens mais rápidas com menores volumes de água subterrânea bombeada e gás extraído (OHTA *et al.* 2009).

YOKOCHI (2016) apresenta avanços em equipamento portátil e eficiente para extração de gases dissolvidos das águas subterrâneas, para uso em campo. Constituído de dispositivos de extração e separação de Kr dos gases atmosféricos, o sistema enriquece o Kr a partir da passagem do gás da amostra através de uma coluna de carvão ativado resfriado (138 K), seguido por dessorção por fracionamento. O aparelho apresentou capacidade de extração de Kr com rendimento $> 90\%$ e pureza de 99% em 75 minutos, e 1,2 a 26,8 L de STP de ar atmosférico.

4.2 Determinação das concentrações de GN

Em termos analíticos, as determinações das concentrações de He, Ne, Ar, Kr, Xe, razões $^3He/^4He$ e $^{40}Ar/^{36}Ar$ a partir das alíquotas de água são realizadas com a utilização de espectrômetros de massa, que usualmente contam com arranjos de caráter integrado, incluindo processos automáticos de alimentação de amostras, purificação e um sistema próprio de extração de gás para a análise de GN (MATSUMOTO *et al.* 2017).

De acordo com AESCHBACH & SOLOMON (2013), a determinação absoluta da concentração de um GN específico requer a comparação entre o si-

nal extrapolado e os sinais de calibração de alíquotas de ar preparadas da mesma forma que as amostras por analisar. Os procedimentos analíticos fornecem sinais (correntes e ou contagens) que precisam ser convertidos em concentrações de GN por comparação com padrões conhecidos, levando em conta efeitos de não linearidade e flutuações da sensibilidade. Detalhes específicos de calibração são diferentes para cada laboratório e técnica analítica utilizada. A maior parte dos laboratórios usa diferentes tamanhos de padrões de ar para corrigir possíveis não linearidades da sensibilidade da totalidade do processo (preparação, ionização, detecção). A análise periódica de padrões conhecidos (no intuito de replicá-los) é prática desejável para manter a estabilidade de longo prazo do sistema. A estimação e quantificação destes erros são fundamentais para a estimação das TGN. Maiores informações podem ser obtidas em BURNARD *et al.* (2013).

BRENNWALD *et al.* (2016) desenvolveram espectrômetro de massa portátil (MiniRueddi) para quantificação das pressões parciais de He, Ne, Ar, Kr, N_2 , O_2 , CO_2 e CH_4 a partir de alíquotas gasosas e aquosas com incerteza analítica variando de 1 a 3%. A operação do equipamento não requer purificação e/ou preparação da amostra, sendo muito apto para utilização no próprio *site*, inclusive em locais remotos. As concentrações fornecidas por este equipamento são suficientemente robustas para ampliar a distribuição espacial e absoluta das campanhas de amostragem e predefinir alvos específicos para coletas laboratoriais de gases nobres e/ou ^{81}Kr , acarretando minimização de custos.

Os procedimentos analíticos para os radioisótopos de GN ^{81}Kr , ^{85}Kr e ^{39}Ar , a partir de alíquotas de gás, são distintos e encontram-se ainda em estágio de desenvolvimento e não podem ser considerados como rotina (LU *et al.* 2014). Os grandes fatores limitadores estão relacionados às dificuldades analíticas na determinação destes isótopos em concentrações naturais. As abundâncias isotópicas de $^{81}Kr/Kr$, $^{85}Kr/Kr$ são da ordem de $< 10^{-11}$, fora do *range* dinâmico de espectrômetros convencionais de alta precisão. O valor da constante de atividade radiogênica do ^{81}Kr , por sua vez, igualmente não se enquadra no espectro de sistemas normais de contadores de decaimento. Significa dizer que o referido radioisótopo requer técnicas analíticas diferenciadas. O quadro 1 fornece uma síntese das principais técnicas analíticas relacionadas a estes isótopos de GN.

As expectativas apontam para que as técnicas destes traçadores evoluam, tornando-as mais acessíveis, tais como as utilizadas para as análises dos

QUADRO 1 – Características principais dos métodos analíticos utilizados para radioisótopos de gases nobres (PURTSCHERT *et al.* 2013). Extraído de KIRCHHEIM (2021).

Método	Princípio básico	Aplicações
Contador Ultrasensíveis (LLC), LOSSLI & OESCHGER (1969)	Deteção e contagem da energia emitida pelo decaimento radiogênico	LEHMANN <i>et al.</i> (1985)
Espectrômetro de Massa de Ressonância Ionizada (RIMS), THONNARD <i>et al.</i> (1987)	Excitação seletiva de átomos com pulsos de feixes de laser	LEHMANN <i>et al.</i> (1991);
Espectrômetro de Massa com Acelerador (MAS), COLLON <i>et al.</i> (1997)	Contagem de átomos a com super-aceleração e alcance de altos níveis energéticos	COLLON <i>et al.</i> (2000), LEHMANN <i>et al.</i> (2003)
Fluorescência com trapeamento de átomos (ATTA), CHEN <i>et al.</i> (1999)	Deteção à base de fluorescência precedida de armadilha ótico-magnética	LEHMANN <i>et al.</i> (2003); STURCHIO <i>et al.</i> (2004); AESCHBACH-HERTIG(2014); AGGARWAL <i>et al.</i> (2015)

isótopos estáveis dos GN (BEYERLE *et al.* 2000; YOKOCHI *et al.* 2008) com incremento na otimização dos procedimentos de extração em campo (YOKOCHI 2016).

O advento da tecnologia denominada de ATTA - *Atom Trap Trace Analysis* (CHEN *et al.* 1999, DU *et al.* 2003, JIANG *et al.* 2012, YANG *et al.* 2013) permitiu realizar medidas mais sistemáticas dos isótopos de GN radiogênicos. Reinaugurou-se assim um novo ciclo de aplicações e discussões de traçadores em estudos ambientais. O ATTA é um método de contagem de átomos (concentrações da ordem de ppt e ppq) que dispõe de um processo de armadilha magneto-ótico capaz de capturar átomos do isótopo selecionado desde o centro de uma câmara de vácuo, quando os mesmos são bombardeados por feixes de laser. Um foto-sensor detecta a fluorescência induzida a laser emitida pelo átomo trapeado. A deteção da força necessária para trapear o átomo, assim como a fluorescência necessária, requer que o referido átomo difunda fótons a altas frequências ($\sim 10^7/s$), processo considerado medular para alcançar a seletividade atômica necessária. Esta seletividade se consoma quando a frequência do laser precisamente se equivale à frequência de ressonância da transição atômica particular (mesmo aquelas provocadas por sutis diferenças do tamanho e massa nuclear entre diferentes isótopos de um mesmo elemento).

As facilidades ATTA, funcionais no mundo no presente (em ordem cronológica de instalação), são as seguintes:

- Laboratório Nacional de Argonne, USA: Desenvolvimento pioneiro do ATTA-2 em parceria com a China (JIANG *et al.* 2012). Vale ressaltar

que com o ATTA-2 de Argonne foram analisadas amostras específicas do SAG (AGGARWAL *et al.* 2012, 2015);

- Universidade de Ciência e Tecnologia, China: ATTA-3, considerado uma evolução do ATTA-2 de Argonne por possuir um esquema de captura e fluorescência em pulso, diminuindo efeitos de não linearidade (CHENG *et al.* 2013);
- Universidade de Heidelberg, Alemanha: Foco no desenvolvimento de um ATTA específico para medir $^{39}\text{Ar}/\text{Ar}$ (WELTE *et al.* 2010);
- Universidade de Columbia, USA: Desenvolvimento de ATTA para medir $^{84}\text{Kr}/\text{Xe}$ para fins industriais (APRILE *et al.* 2013);
- Universidade de Hamburg, Alemanha: Desenvolvimento de ATTA para monitorar ^{85}Kr atmosférico emitido por plantas nucleares e empregado pela AIEA como um sistema para detectar o não atendimento ao Tratado de Não Proliferação Nuclear (WINGER *et al.* 2005);
- Cooperação entre Universidade de Adelaide, Griffith e CSIRO em Waite, Austrália: Desenvolvimento de ATTA para pesquisas em águas subterrâneas (CSIRO 2020).

A existência de diferentes facilidades analíticas em operação permite o desenvolvimento de estudos comparativos e a verificação da confiança e da reprodutibilidade dos resultados. Como exemplo deste tipo de análise, cita-se a iniciativa de analisar 12 amostras para $^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$ com razões entre 10^{13} e 10^{10} em 3 laboratórios independentes (ATTAS da China e USA e LLC na Suíça). O resultado demonstrou existir concordância para uma faixa de 5% de precisão (YANG *et al.* 2013).

5 IDADES DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

A “idade” da água subterrânea pode ser definida como sendo resultado da acumulação de uma variável (idade mássica), equivalente à média do tempo de residência de cada uma das moléculas de água do sistema (TORGERSEN *et al.* 2013). PHILLIPS & CASTRO (2003) entendem que a dinâmica dos sistemas de água subterrânea contempla interações complexas, irregulares e heterogêneas, agravada ainda pela possibilidade concreta, e até usual, de efeitos de misturas nas mais variadas escalas. Ao fluxo advectivo das águas subterrâneas, somam-se componentes de transporte difusivo e dispersivo, as quais colocam em dúvida a premissa de sistema fechado ou estanque, comumente adotada. Neste contexto, a estimação de idades e a predição de fluxo convertem-se em tarefas complicadas (DAVIS & BENTLEY 1982).

A determinação dos tempos de residência pode ser realizada a partir de traçadores ambientais, neste caso, isotópicos. Em termos conceituais clássicos, o traçador, segundo KIPFER (2018), é qualquer átomo detectável em um material de sistema químico, biológico ou físico que pode ser usado para rastrear processos ambientais. Estes processos incluem determinação de origem, datação de água, taxas de recarga, mistura de massas entre águas de distintas origens, migração, degradação e transfor-

mação de compostos. Transladando esta definição para as águas subterrâneas, um traçador de idade deve adentrar o sistema aquífero e acompanhar todo o processo de recarga, trânsito e descarga da água subterrânea (CLARK & FRITZ 1997, COOK & HERCZEG 2000). Como tal: (i) não devem estar sujeitos a processos de retardo químico em relação ao fluxo de água; (ii) deveriam estar sujeitos aos mesmos processos de dispersão mecânica e difusão molecular que as próprias moléculas de água, e; (iii) deveriam sofrer alterações de sua concentração a partir de uma função que varia no tempo (seja de decaimento ou de aumento de concentração), desde uma condição inicial conhecida até o local de coleta transcorrido um determinado tempo. A figura 8 ilustra os principais traçadores de idades e os espectros de idades aos quais se aplicam.

Em função dos tempos de residência, de acordo com CLARK (2015), as águas subterrâneas podem ser classificadas como sendo modernas (águas recarregadas de 1950 até os dias atuais), submodernas (recarregadas desde 1k anos até 1950), antigas (recargas de até 30k anos) e muito antigas (recargas anteriores a 30k anos). Notar que 1k = 1.000 anos.

Águas muito antigas são encontradas em unidades hidroestratigráficas de bacias sedimentares profundas, posicionadas entre estratos confinantes (PHILLIPS *et al.* 1989), posicionamento

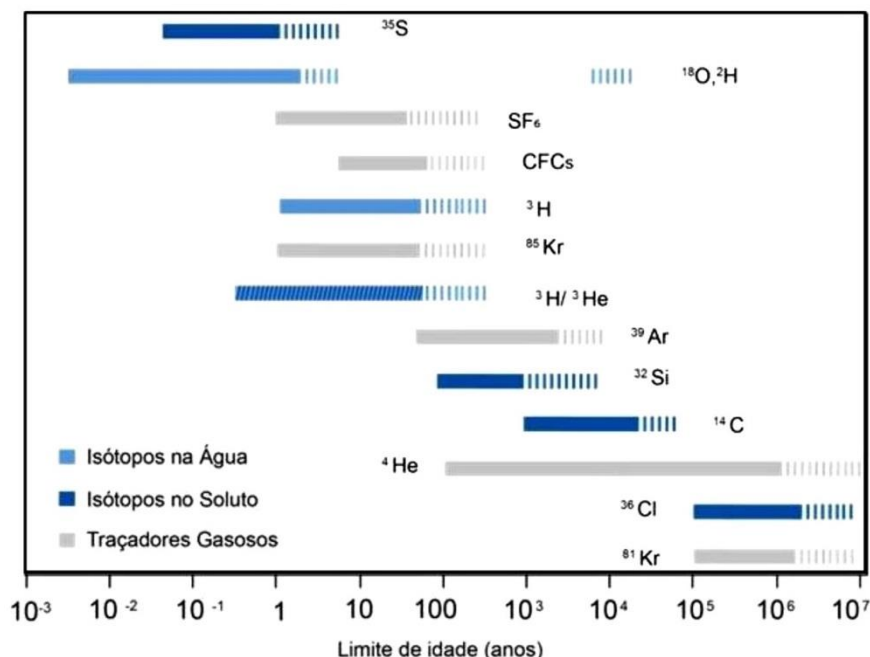


FIGURA 8 – Traçadores isotópicos e químicos usados na estimação de idades de água subterrânea. Modificado de NEWMAN *et al.* (2010).

análogo para o caso de aquíferos costeiros (STUTE *et al.* 1992, AESCHBACH-HERTIG *et al.* 2002, CASTRO *et al.* 2007); ou em regiões áridas nas quais as recargas modernas são insuficientes para substituir as águas mais antigas, ou quando este processo é demasiado lento (STURCHIO *et al.* 2004, PATTERSON *et al.* 2005).

Segundo BALLANTINE *et al.* (2002), a datação de águas subterrâneas muito antigas, com idades superiores aos limites impostos pelo método ^{14}C (ou seja, em torno de 30.000 anos) pode ser realizada a partir de distintos traçadores, cada qual com desafios específicos: (i) a série de desequilíbrio do U não depende unicamente do tempo de residência da água, mas de outros parâmetros como o estado de redox da água; (ii) o emprego do ^{36}Cl cosmogênico pode tornar-se complexo em função da produção *in-situ* e dos valores iniciais do ^{36}Cl na matriz do aquífero; (iii) o ^4He apresenta taxas de acúmulo radiogênico proporcionais às idades, porém variáveis e de complexa estimação; (iv) o ^{81}Kr é considerado um soluto conservativo de maior simplicidade em relação a correções e interpretações, muito embora exija esforços analíticos mais complexos.

O emprego de traçadores isotópicos na mensuração dos tempos de residência em águas subterrâneas muito antigas prescinde de informações sobre os referidos isótopos: (i) conhecer quais são estes isótopos e como são formados; (ii) quais são os reservatórios destes isótopos na natureza e suas respectivas taxas de produção e transporte; (iii) quan-

tificar os processos que controlam e afetam as concentrações dos isótopos no tempo nos diferentes cenários aquíferos, além de; (iv) entender de que forma estas informações podem ser comparadas e utilizadas para corroborar hipóteses e calibrar modelagens de qualidade e quantidade.

A seguir, os principais métodos cronológicos baseados em GN e seus isótopos serão descritos em maior detalhe.

5.1 Cronômetro ^4He

O He, devido a sua baixa solubilidade, alta difusividade e mobilidade, acaba sendo emanado e ascende desde estratos profundos até a superfície terrestre. Este escape de He de diferentes reservatórios geoquímicos é entendido como sendo um fluxo pseudo-difusivo (O'NIONS & OXBURGH 1988, TORGERSEN 1989). À medida que as diferentes taxas de produção de He (também denominadas taxas de acúmulo) possam ser estimadas (admitindo-se constância temporal destes fluxos), as concentrações de He podem fornecer interpretações mais quantitativas. Águas subterrâneas muito antigas possuem concentrações muito acima das concentrações de equilíbrio em função deste acúmulo radiogênico (ANDREWS & LEE 1979, TORGERSEN 1980, TORGERSEN & CLARKE 1985). Esta afirmação é ilustrada pela figura 9, que fornece os resultados das componentes parciais de amostras de água subterrânea do SAG.

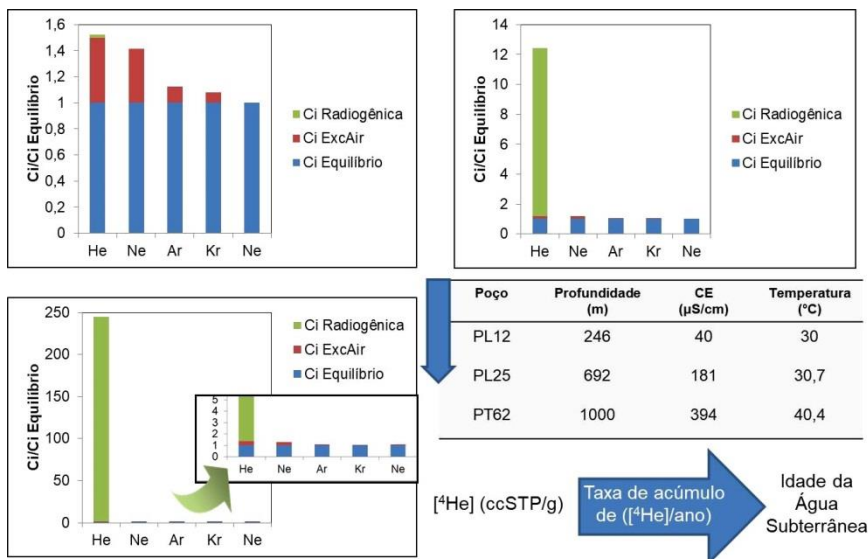


FIGURA 9 – Separação de componentes realizada com modelo CE para as amostras em SAG confinado no Brasil. As amostras foram normalizadas para a concentração de equilíbrio (100%). Extraído de KIRCHHEIM (2021).

O tempo de residência da água t (idade da água subterrânea) é expresso pelo quociente entre a concentração radiogênica de (He_{rad}) e a taxa de acumulação de He (JHe_{ac}) :

$$t = (\text{He}_{\text{rad}}) / (\text{JHe}_{\text{ac}}), \quad \text{Eq. 4}$$

A taxa de acumulação JHe_{ac} não é constante e pode variar em até 3 ordens de grandeza no próprio corpo aquífero (BALLENTINE *et al.* 2002).

Apesar da formulação conceitual aparentemente simples, a dificuldade consiste na determinação da JHe_{ac} . Trata-se de um tema que suscita muito debate (KIPFER *et al.* 2002). As seguintes fontes potenciais de concentrações de He_{rad} foram aventadas: (i) produção *in situ* dentro da matriz do aquífero (ANDREWS & LEE 1979, MARINE 1979, TORGERSEN 1989); (ii) fluxo basal (JHe_b , em $\text{cm}^3 \text{STPcm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) em estado de equilíbrio oriundo de camadas adjacentes ou mesmo de toda a crosta (HEATON & VOGEL 1979, TORGERSEN & CLARKE 1985); (iii) difusão através de aquíferos confinantes como fonte principal de ^4He (ANDREWS & LEE 1979, TOLSTIKHIN *et al.* 1996); (iv) disponibilização do ^4He a partir do intemperismo e/ou difusão de minerais da rocha matriz dos aquíferos (HEATON 1984); (v) difusão de ^4He a partir de sedimentos (conformando aquíferos superficiais), erodidos de rochas antigas e ricas em He (SOLOMON *et al.* 1996).

De forma geral, a água subterrânea incorpora simultaneamente tanto o ^4He produzido de forma *in situ* como o ^4He a partir de fontes externas, compondo um fluxo basal (JHe_b), cuja equação (WEISE & MOSER 1987, STUTE *et al.* 1992, KULONGOSKI *et al.* 2003) é a seguinte:

$$t = \frac{\text{He}_{\text{rad}}}{\left(\frac{\text{JHe}_b}{\Phi \times h \times \rho_{\text{ag}}} + \text{JHe}_{\text{in situ}} \right)} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde, Φ = porosidade do aquífero (%); h = espessura do aquífero (m); e ρ_{ag} = densidade da água (g/cm^3).

A partir desta premissa, TORGERSEN & IVEY (1985) e STUTE *et al.* (1992) desenvolveram modelos matemáticos que descrevem e quantificam a transferência de ^4He para dentro de sistemas aquíferos de comportamentos hidrodinâmicos conhecidos. Para estes autores a concentração de ^4He pode ser estimada em função da posição horizontal da água no aquífero, da posição da extração da água dentro do aquífero de espessura h , supondo um fluxo basal crustal (JHe_b) = $F\text{He}$, que se converte em um fluxo efetivo – $F\text{He}_{\text{ef}}$ – à medida

que atravessa o aquífero até a base do aquífero e uma produção *in situ* – $\text{JHe}_{\text{in situ}}$ – devido ao decaimento do U e Th.

O equacionamento proposto implica na determinação das variáveis de coeficiente hidrodinâmico de dispersão transversal (que inclui tanto a dispersão vertical expressa como função da dispersividade e a difusão expressa pelo coeficiente de difusão vertical do meio poroso) e, o fluxo efetivo de He para dentro do aquífero. O objetivo final é transformar as concentrações de $^4\text{He}_{\text{rad}}$ em tempos de residência.

5.2 Cronômetro ^{81}Kr

O método de datação com ^{81}Kr baseia-se na determinação da razão isotópica ($^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$). Uma vez cessadas as trocas de ar com a atmosfera durante o evento de recarga, a razão $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ decresce apenas devido ao decaimento radioativo, segundo lei exponencial, conforme o modelo conceitual da figura 9. A razão isotópica medida da amostra é expressa como sendo uma porcentagem da razão da atmosfera 100 % moderna. As principais variáveis relacionadas a sua abundância e atividade no ar e na água foram determinadas por JIANG *et al.* (2012) e AESCHBACH-HERTIG (2014). Desde sua detecção pioneira na atmosfera (LOOSLI & OESCHGER 1969), o ^{81}Kr tem se mostrado um excelente traçador de idades de água subterrânea, expandindo o *range* de idades mensuráveis através do tradicional método de ^{14}C (Figura 10). Além de não se envolver em reações químicas (outra vantagem significativa em relação aos traçadores considerados mais reativos como o ^{14}C e ^{36}Cl), o ^{81}Kr acaba não sendo afetado por variações em suas concentrações absolutas devido à componente de excesso de ar.

A equação geral para determinação das idades é a seguinte:

$$R^{81}\text{Kr}_{\text{amostra}} = R^{81}\text{Kr}_{\text{atmosfera}} \times e^{-\lambda t} \quad \text{Eq. 6}$$

$R^{81}\text{Kr}_{\text{amostra}}$ equivale à razão isotópica medida na amostra ($^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$)_{amostra}; $R^{81}\text{Kr}_{\text{atmosfera}}$ equivale à razão isotópica da atmosfera ($^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$)_{atmosfera}; λ é a constante de decaimento do ^{81}Kr = $3,03 \times 10^{-6}$ /anos. Vale lembrar que sua concentração na atmosfera é considerada secularmente constante. O tempo transcorrido desde o instante que a água estava em contato com a atmosfera pode ser estimado a partir da equação 7.

$$t_{\text{Kr}} = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{atmosfera}}} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

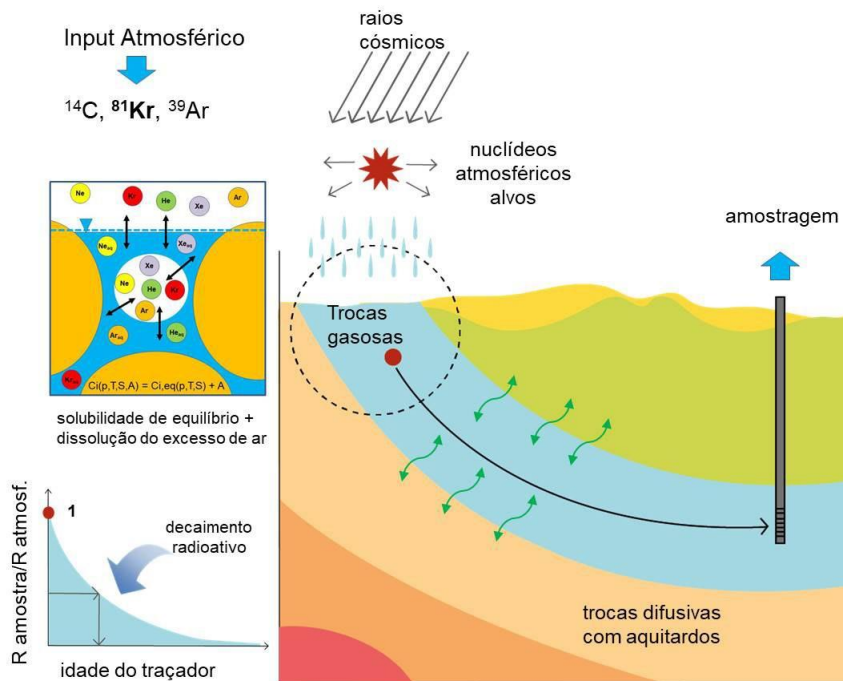


FIGURA 10 – Modelo conceitual dos processos de datação com gases nobres. Extraído de KIRCHHEIM (2021).

Dada uma razão atmosférica constante $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$, as razões em água subterrânea podem ser normalizadas pela razão atmosférica (R/R_{ar}), sendo então expressas como um valor em (%) do valor inicial.

As primeiras medidas de ^{81}Kr em água subterrânea foram reportadas por LEHMANN *et al.* (1991) e THONNARD *et al.* (1997) no aquífero *Milk River*, Canadá. COLLON *et al.* (2000) usando a nova técnica analítica baseada em espectrômetro de aceleração de massa acoplado a ciclotron determinou tempos de residência das águas subterrâneas no *Great Artesian Basin* na Austrália (GAB).

A técnica analítica ATTA (CHEN *et al.* 1999, DU *et al.* 2003) deu novo impulso ao uso dos traçadores ^{81}Kr e ^{39}Ar . Esta técnica permite analisar ^{81}Kr a partir de gás extraído diretamente dos poços tubulares com expressiva redução do tamanho/volume da amostra. STURCHIO *et al.* (2004) em trabalho de datação das águas subterrâneas no Aquífero *Nubian*, do norte da África, apresentou os resultados pioneiros com o emprego dessa técnica.

5.3 Cronômetro $^{81}\text{Kr} - ^4\text{He}$

A premissa fundamental inerente ao método $^{81}\text{Kr} - ^4\text{He}$ é a de utilizar idades absolutas geradas pelo traçador ^{81}Kr para calibrar as variáveis (coeficiente hidrodinâmico de dispersão transver-

sal e fluxo efetivo basal de He) na equação proposta por TORGERSEN & IVEY (1985) e STUTE *et al.* (1992). A calibração de fluxo basal e difusão vertical para a solução analítica do modelo do referido modelo baseia-se na otimização dos resultados a partir da comparação com idades ^{81}Kr conhecidas e minimização dos erros.

Até pouco tempo, as idades estimadas através de $^4\text{He}_{rad}$ eram calibradas usando idades obtidas por ^{14}C (PLUMMER *et al.* 2012). Os recentes avanços analíticos relacionados ao ^{81}Kr permitiram seu uso como uma ferramenta complementar para calibrar a funcionalidade cronométrica do ^4He , superando assim a fronteira de idades imposta pelo método ^{14}C (LEHMANN *et al.* 2003, STURCHIO *et al.* 2004, AESCHBACH-HERTIG 2014). O método baseado em ^{14}C segue sendo muito empregado (SILVA Jr *et al.* 2021).

De forma pioneira, AGGARWAL *et al.* (2015) aplicaram a metodologia do cronômetro ($^{81}\text{Kr}-^4\text{He}$) na parte norte do SAG, utilizando poços representativos de idades ^{81}Kr conhecidas, ajustando as variáveis para converter concentrações de $^4\text{He}_{rad}$ nas águas subterrâneas do SAG em idades. MATSUMOTO *et al.* (2018) utilizaram esta aplicação em aquífero profundo de área tectonicamente ativa do norte da China (North China Plain-NCP).

Maiores informações sobre o NCP podem ser obtidas em DONG *et al.* (2002) e WEI *et al.* (2015).

A grande vantagem inerente a esta abordagem é a possibilidade de estimar idades a partir da concentração de $^4\text{He}_{\text{rad}}$ sem a necessidade de contar com numerosas e dispendiosas determinações de ^{81}Kr . Além dos custos menores, o emprego do método traz facilidades logísticas importantes.

5.3.1 Cronômetro ^3H - ^3He (Tritogênico)

O ^3He gerado pelo decaimento do ^3H atmosférico (denominado de ^3H tritogênico - $^3\text{H}_{\text{trit}}$) é usado de forma quantitativa para datar águas subterrâneas juvenis com tempos de residência de até 50 anos. Tão logo a parcela de água em questão não mais realiza trocas gasosas com o ar atmosférico, o decaimento de ^3H é correspondido com o consequente aumento da concentração do $^3\text{He}_{\text{trit}}$. A razão $^3\text{He}_{\text{trit}}/^3\text{H}$ aumenta com o tempo e a idade derivada pode ser obtida a partir da lei de decaimento (TOLSTIKHIN & KAMENSKIY 1969). A constante de decaimento do ^3H é $\lambda_{1/2}=12,32$ anos (LUCAS & UNTERWEGGER 2000). O ^3H é apresentado pela unidade TU (Unidades de Trítio), sendo que $1\text{TU}=^3\text{H}/^1\text{H}=10^{-18}$. As principais referências deste método são TOLSTIKHIN & KAMENSKIY (1969), SCHLOSSER *et al.* (1988, 1989), SOLOMON *et al.* (1996), COOK & SOLOMON (1997) e HOLOCHER *et al.* (2001). Na presente edição, GILMORE *et al.* (2021) descrevem esta técnica.

5.3.2 Cronômetro ^{85}Kr

O nuclídeo de ^{85}Kr é formado durante fissão em reatores nucleares e liberado para a atmosfera pelo reprocessamento de barras usadas de combustível nuclear (LU *et al.* 2014). A razão atmosférica $^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$ é $\sim 2 \times 10^{-11}$. Devido a sua meia vida curta (10,8 anos), sua distribuição espacial na atmosfera não é considerada uniforme (como no caso do ^{39}Ar e ^{81}Kr). O ^{85}Kr é muito útil na datação de águas juvenis de 1 a 40 anos (SMETHIE JR *et al.* 1992, ALTHAUS *et al.* 2009, MOMOSHIMA *et al.* 2011). Atualmente, as concentrações de ^{85}Kr podem ser medidas a partir do método de contadores ultrasensíveis (LLC) e ATTA (JIANG *et al.* 2012, YANG *et al.* 2013).

5.3.3 Cronômetro ^{39}Ar

O ^{39}Ar possui origem cosmogênica e sua razão atmosférica ($^{39}\text{Ar}/\text{Ar}$) é de 8×10^{-16} (LOOSLI 1983). Os estudos apontam para produção subsu-

perficial importante, fator que precisa ser avaliado no seu uso para fins de datação, especialmente em sistemas geotermiais e aquíferos fraturados formados por rochas graníticas (LEHMANN *et al.* 1993, MEI *et al.* 2010). O ^{39}Ar preenche o intervalo de estimativa de idade entre o ^{85}Kr , o $^3\text{H}/^3\text{He}$ e o ^{14}C , tornando-o muito apto para processos ambientais de poucos milhares de anos (LOOSLI & OESCHGER 1968, LEHMANN & PURTSCHERT 1997). Sua meia vida é de 269 anos. Tanto as técnicas LLC e ATTA são aptas para estimar suas concentrações sendo que a última requer volumes amostrais menores (JIANG *et al.* 2012).

5.4 Temperaturas de recarga

Os GN atmosféricos dissolvidos nas águas subterrâneas (Ne, Ar, Kr e Xe, com exceção do He, que geralmente contém componentes radiogênicos) fornecem informações sobre as condições climáticas durante a recarga. Em particular, fornecem a temperatura de recarga, também denominada de temperaturas dos gases nobres (doravante TGN) ou paleotemperaturas. A combinação das TGN, aliada às estimativas de idades e, complementadas pelas análises de isótopos estáveis em águas subterrâneas, representa substrato substancial para empreender reconstruções paleoclimáticas.

A noção de que as concentrações de GN dissolvidos nas águas subterrâneas poderiam fornecer paleotemperaturas foi estabelecida por MAZOR (1972), que estudou as águas termais do vale do rio Jordão, em Israel. Os GN atmosféricos dissolvidos nestas águas termais refletiam temperaturas de recarga em condições muito mais frias, fato que levou os autores a concluir que os GN fornecem arquivos de paleoclima. Estas águas termais eram de origem meteórica e mantiveram a assinatura de GN que foi impressa durante sua recarga. ANDREWS & LEE (1979) utilizaram registros de TGN nas águas subterrâneas do aquífero *Bunter Sandstone* na Inglaterra e os combinaram com datação a partir do método ^{14}C , gerando idades desde o Holoceno até 35k anos (períodos finais da última glaciação). Este estudo é considerado clássico até o presente momento, pois definiu o chamado Último Máximo Glacial (LGM) como tendo ocorrido em 20k anos e reconheceu algumas restrições da técnica de TGN em áreas frias. O grande desafio da aplicação da técnica de termometria a partir de GN em águas subterrâneas para reconstrução paleoclimática é demonstrar que suas concentrações refletem de fato as temperaturas no momento da recarga. Assume-se que os TGN refletem as temperaturas da zona não saturada, à pro-

fundidade do nível freático de saturação, correspondência que foi demonstrada por RUDOLPH *et al.* (1984). Importantes reflexões sobre a aplicabilidade do método (composição da componente de ar nos solos, separação das componentes de C_{eA} , relações entre temperaturas do solo e do ar e efeitos de dispersão) foram discutidas por STUTE & SCHLOSSER (1993) e, posteriormente, expandidas por STUTE & SCHLOSSER (2000) e KIPFER *et al.* (2002).

A relação entre temperatura de recarga e a concentração de GN não é linear. Resulta que a mistura de águas subterrâneas, pertencentes a diferentes linhas de fluxo, não remete de forma direta a uma temperatura média de recarga. SELTZER *et al.* (2015) demonstram qualitativamente que o efeito de mistura é mais pronunciado nas idades do que nas temperaturas de recarga. Ainda assim, devido às incertezas associadas a eventuais efeitos de mistura, os autores propõem um *range* de valores possíveis para resfriamento da LGM e não um valor médio explícito.

O método da TGN foi aplicado para estimar registros de paleotemperaturas de regiões tropicais e subtropicais em vários locais do mundo: (i) STUTE *et al.* (1992) no Texas, (ii) STUTE *et al.* (1995) no Brasil, (iii) STUTE & TALMA (1998) na Namíbia, (iv) KULONGOSKI *et al.* (2004) em Botswana e (v) SELTZER *et al.* (2015) na Nova Zelândia.

6 APLICAÇÕES DE GN NO BRASIL Conforme

apresentado na Introdução, temos poucos estudos sobre GN e, até o presente momento, tampouco existem facilidades analíticas para sua determinação em território nacional.

STUTE *et al.* (1995) empreenderam o primeiro estudo envolvendo os GN em amostras de águas subterrâneas na Bacia do Parnaíba (aquíferos Cabeças e Serra Grande) na região semiárida do Piauí, nordeste do país. Este estudo é considerado clássico na discussão do paleoclima glacial em regiões tropicais. Além do mais, trouxe à tona o desenvolvimento do novo modelo de C_{eA} , denominado como PR (Reequilíbrio Parcial com Atmosfera). Este mesmo conjunto de dados amostrados no Brasil foi reanalisado por BALLENTINE & HALL (1999) e motivaram AESCHBACH-HERTIG *et al.* (2000) a definir o modelo de C_{eA} denominado CE.

Os dados de TGN obtidos para as amostras do estudo acima referido indicaram a existência de dois grupos distintos: i) águas com TGN médias em torno de 29,6°C, holocênicas com idades < 10,4k anos, representando a transição entre o Último Máximo

Glacial (LGM) e o período interglacial presente; ii) águas com TGN médias de 24,3°C, com idades variando de 6,9k a 35k anos, portanto, inseridas no intervalo LGM.

As TGN forneceram evidências de que o período compreendido pelo LGM foi caracterizado por temperaturas em média 5,4 °C mais baixas que as atuais. Esta mesma variação, segundo os autores, deve ser interpretada como um resfriamento uniforme, que pode ser estendido a uma faixa de latitude 40° N a 40° S para todo o Continente da América do Sul, corroborando estudos relacionados à variação de altitude das linhas de neve (*snow lines*) em cadeias de montanhas tropicais e de zonas de vegetação.

Recentemente, CHATTON *et al.* (2016) analisaram gases nobres e isótopos nas águas subterrâneas dos aquíferos costeiros (Boa Viagem, Cabo e Beberibe) da região Metropolitana de Recife. Foram coletadas cerca de 40 amostras para análise de gases dissolvidos (incluindo GN), hidroquímica, isótopos estáveis, sendo que, parte delas, foi analisada para ^{14}C . Os GN em específico foram analisados usando Cromatografia Gasosa com precisão analítica de 2,5% para Ar, e 10% para Ne. As TGN foram estimadas a partir da modelagem inversa tendo o modelo UA como referência para estimar as C_{eA} .

Os GN em conjunto com os demais gases dissolvidos evidenciaram diferentes assinaturas entre os distintos aquíferos estudados e facilitaram os autores a traçarem uma série de inferências sobre a dinâmica e os impactos antrópicos aos mesmos.

A combinação entre estimação dos tempos de residência, isótopos estáveis e TGN sugerem evidências paleoclimáticas da última glaciação nesta região tropical com temperaturas em torno de 8°C inferiores às atuais. O estudo também sugere que o gradiente de aquecimento entre 13,5k e 5k anos foi em torno de 1°C/1k anos.

O uso de GN na compreensão da dinâmica do SAG inicia-se de forma incipiente com KIMMELMANN *et al.* (1995), que, de forma pioneira, coletou amostras para determinação das razões de $^3He/^4He$ em 2 poços profundos da porção noroeste do SAG. As razões encontradas para $^3He/^4He$ foram da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} e motivaram a autora a comentar a respeito da inexistência de uma contribuição mantélica de He ao SAG. O referido estudo não adentrou em discussões sobre TGN e/ou estimação de tempos de residência.

Devido à visibilidade internacional e ao acúmulo de informações geradas principalmente no Projeto de Proteção e Uso Sustentável do Sistema

Aquífero Guarani (PSAG), o SAG foi selecionado pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) em 2010 como alvo para aplicação de técnicas baseadas em gases nobres e seus isótopos. Esta iniciativa foi denominada de “*Characterization of fossil groundwater systems using long-lived radionuclides: Complementary Isotopic Studies in the Southern, Western and Eastern Compartments of the Guarani Aquifer System - Groundwater Dating Along Defined Flow Paths*”, tendo o Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC)-UNESP como grupo acadêmico responsável pela condução da pesquisa no Brasil. Atividades análogas foram desenvolvidas no SAG em território da Argentina e Uruguai sob a liderança do grupo de pesquisadores da Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (Azul) e da Universidad Nacional del Litoral (Santa Fé), ambas na Argentina.

No âmbito desta iniciativa, uma série de poços tubulares de SAG confinado, localizados na porção norte (Estados de São Paulo e Paraná), foi amostrada para GN e, dentre estes, um grupo seletivo para ^{81}Kr e ^{14}C . Os GN foram analisados nos espectrômetros de massa do Laboratório da AIEA em Viena. As amostras coletadas para ^{81}Kr foram purificadas por destilação criogênica e cromatografia gasosa nas Universidades de Illinois em Chicago (USA) e Berna (Suíça) para posterior análise via técnica ATTA no Laboratório de Argonne, USA.

Os resultados, amplamente discutidos por AGGARWAL *et al.* (2012, 2015) evidenciam tempos de residência variando de água moderna até cerca de 834 +/- 91k anos, com base em ^{81}Kr . No SAG confinado as concentrações de ^4He foram 23 três vezes maiores do que aquelas nas áreas de recarga consideradas em equilíbrio com o He atmosférico (Figura 11). As taxas de Ne/He e $^3\text{He}/^4\text{He}$ indicam que o He acumulado no SAG é uma mistura de origem atmosférica e crustal, sendo a componente mantélica considerada desprezível.

Foi demonstrado que para esta região do SAG a pura e simples utilização de taxas de acúmulo *in situ* de He gera uma superestimação de idades. Este aporte de He resulta ser demasiado pequeno e, para alcançar as ordens de magnitude observada, são requeridos aportes externos a partir da base do aquífero. Por outro lado, a consideração de um ingresso de He com base nas concentrações de U e Th crustais subestima completamente as idades geradas por ^{81}Kr .

As determinações de idades através do método ^{81}Kr para amostras seletivas do SAG foram utilizadas para a calibração de fluxos basais a partir da solução analítica do modelo de TORGERSEN & IVEY

(1985). O mesmo procedimento analítico foi adotado por MATSUMOTO *et al.* (2018) para o Aquífero NCP. Os resultados da aplicação dos distintos métodos para estimar os tempos de residência no SAG podem ser apreciados na figura 12.

Observa-se que a partir de uma determinada distância das áreas de recarga (cerca de 50 km), as concentrações de ^{14}C remanescentes no SAG aproximam-se da assíntota do referido método. Estimativas de idades a partir da acumulação *in situ* de ^4He e a partir do cronômetro $^{81}\text{Kr}-^4\text{He}$ são de similar ordem de magnitude às idades de ^{14}C e ^{81}Kr em amostras de idades inferiores a 100k, basicamente amostras de poços a distâncias < 75 Km das áreas de recarga.

As idades obtidas a partir de fluxos basais crustais claramente subdimensionam as idades obtidas pelo ^{14}C e ^{81}Kr . Em amostras a distâncias > 75 Km das áreas de recarga, geralmente com idades superiores a 100k anos, o método de acumulação *in situ* superdimensiona as idades obtidas a partir de ^{81}Kr . Nota-se uma relativa superposição de ordens de magnitude entre as idades obtidas por ^{81}Kr e as idades modeladas com ajuste do fluxo basal e da difusão vertical. A figura 13 ilustra as proporções de concordância entre as idades fornecidas pelo ^{14}C e pelo Modelo $^4\text{He}-^{81}\text{Kr}$ em relação às idades absolutas de ^{81}Kr para o mesmo grupo de amostras. Vale ressaltar que as diferenças geradas pela acumulação de He *in situ* e pelo fluxo basal continental foram muito grandes. A proporção de 21% de concordância é considerada bastante satisfatória sendo de mesma ordem de magnitude que a concordância média encontrada por MATSUMOTO *et al.* (2018) para as amostras do NCP.

Ainda segundo AGGARWAL *et al.* (2015), aquíferos regionais, como o SAG, são responsáveis pela transferência de ^4He radiogênico produzido na crosta intermediária e superior para a atmosfera. Adotando-se uma abordagem bastante conservadora na estimativa das descargas de ^4He , cuja magnitude remonta a $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP), similar ao SAG, porém com ao menos uma ordem de magnitude menor, os demais mega-aquíferos de forma conjunta, seriam responsáveis pela transferência de até $2,7 \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{ano}$ (STP) ^4He , equivalente a 53% do total perdido pela crosta continental.

O emprego de técnicas isotópicas com GN na área indicada pela figura 11 inaugurou nova e atual fase de compreensão da dinâmica do SAG. Esta mesma metodologia foi aplicada para as demais áreas confinadas do SAG em território nacional (KIRCHHEIM 2021).

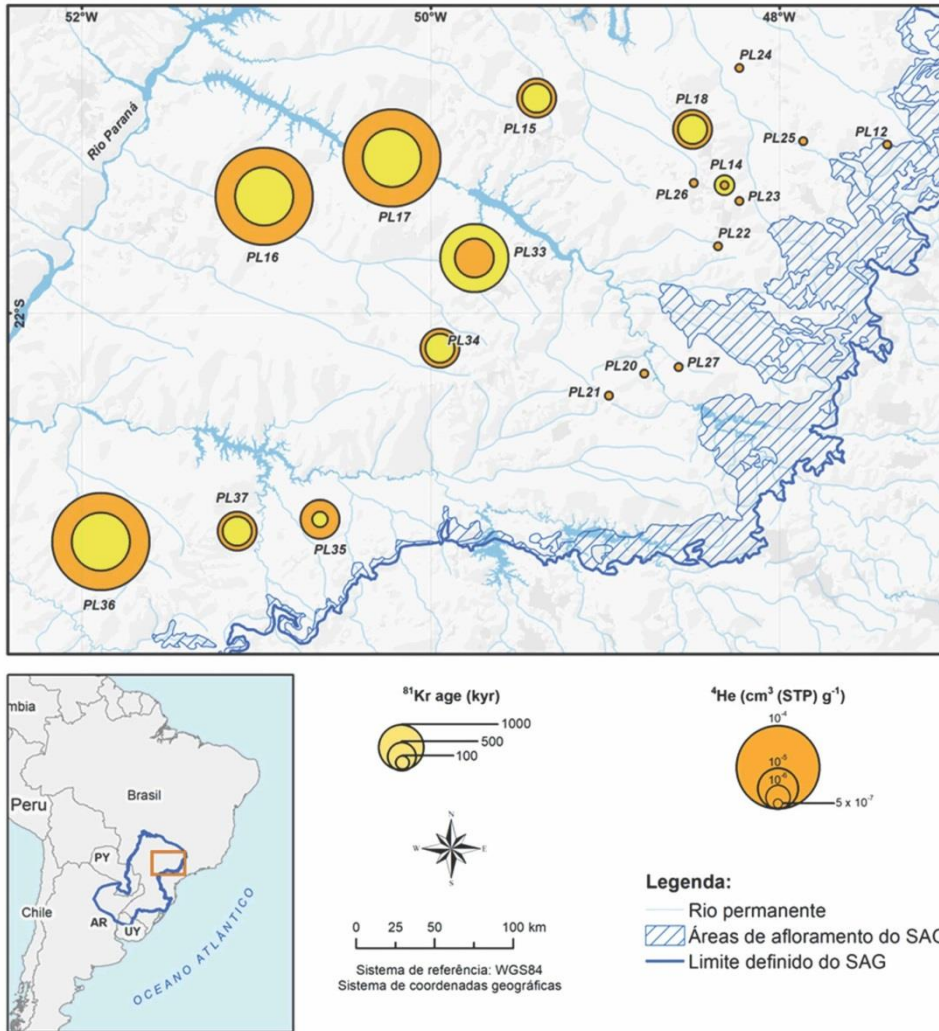


FIGURA 11 – Localização das amostras SAG com estimativa de tempos de residência. Modificado de AGGARWAL *et al.* (2015).

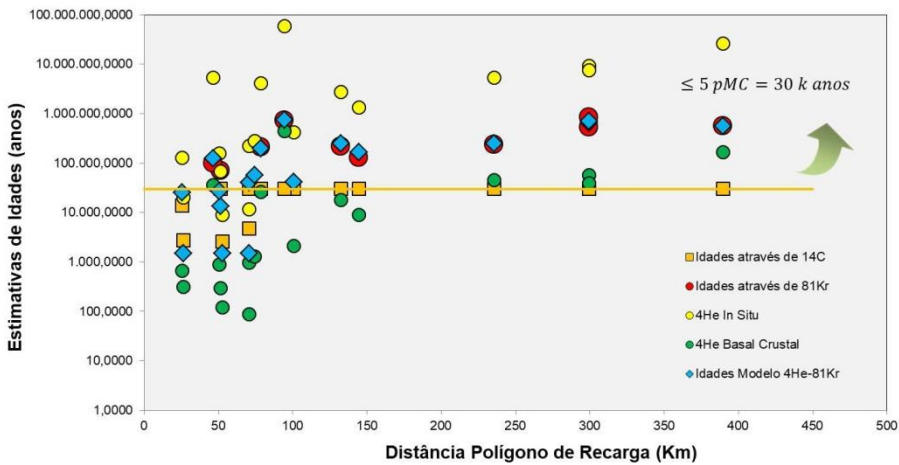


FIGURA 12 – Comparação das estimativas de idades para amostras SAG a partir dos diferentes cronômetros. Extraído de KIRCHHEIM (2021).

Ainda com expressivo apoio da AIEA (a partir do programa denominado “*Use of long-lived radionuclides for dating very old groundwaters 2017-2021*”), encontra-se em pleno desenvolvimento o estudo da aplicação de isótopos de GN no Sistema Aquífero Tubarão (SAT) na porção centro-leste do Estado de São Paulo. Objetiva-se aqui estimar tempos de residência e aprofundar o modelo conceitual de circulação e recarga (EZAKI *et al.* 2018, 2019). O SAT constitui uma importante fonte de abastecimento de água subterrânea para uso público e privado em 47 municípios, apesar de ser considerado um aquífero de baixa produtividade, com vazões médias em torno de 10 m³/h (DAEE/IPT/IG/CPRM 2005). Em determinadas áreas, como na Região

Metropolitana de Campinas, devido ao aumento da demanda, o SAT encontra-se sob estresse hídrico (DAEE/UNESP 2013, PROFILL 2019). Conforme constatado (EZAKI *et al.* 2020), algumas localidades extraem águas consideradas muito antigas, idades estas determinadas a partir do método ¹⁴C.

Os valores de pmc obtidos indicam variação de 79,96 (1,8k anos) a 0,39 (44,64k anos). Os resultados de ⁴He variaram de 1,84x10⁻⁰⁴ a 7,64x10⁻⁰⁸ cm³STP/g e demonstram correlação com os resultados de ¹⁴C (Figura 14). A maioria das amostras apresenta um enriquecimento em ⁴He de origem crustal associado ao aumento das concentrações de He_{total}, mas algumas estão próximas do equilíbrio com a atmosfera, demonstrando ser mais jovens (Figura 15).

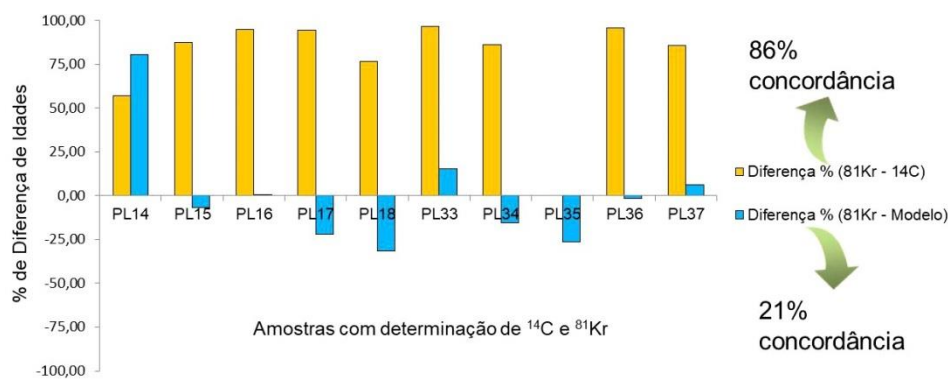


FIGURA 13 – Percentual de concordância de idades determinadas por diferentes métodos. Extraído de KIRCHHEIM (2021).

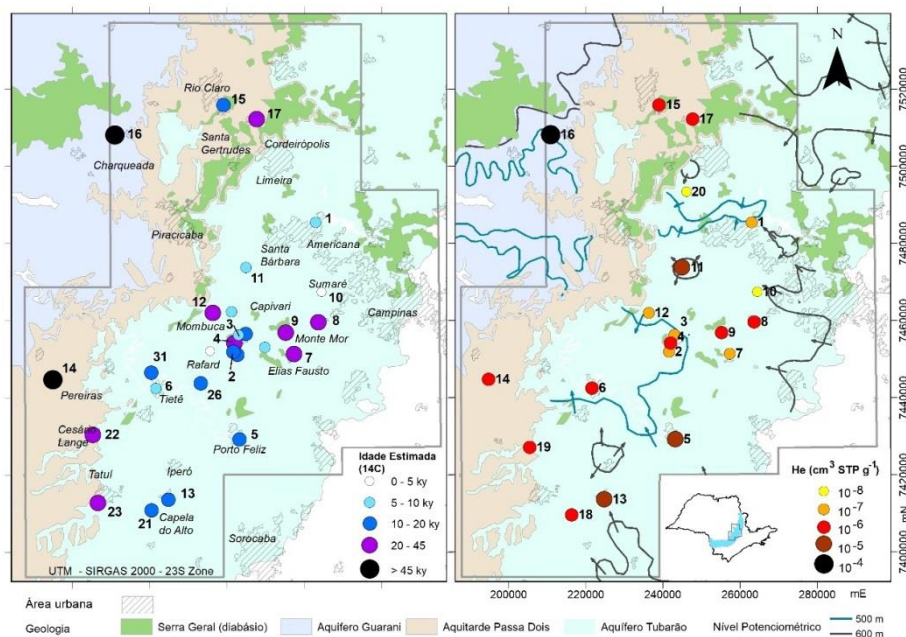


FIGURA 14 – Idades estimadas ¹⁴C e concentrações de ⁴He no Sistema Aquífero Tubarão no Estado de São Paulo.

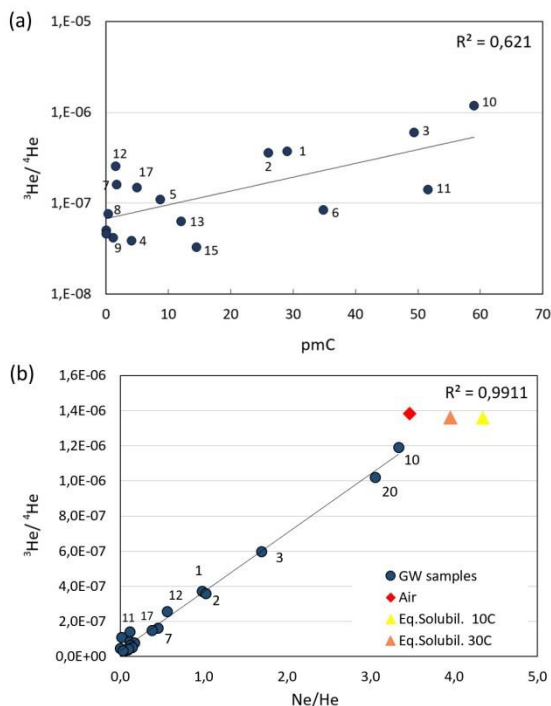


FIGURA 15 – (a) Distribuição de $^3\text{He}/^4\text{He}$ versus pmC e (b) Ne/He.

Resultados preliminares das concentrações de He demonstram a existência de correlação entre águas mais antigas em áreas confinadas (pelo Aquítarde Passa Dois) a semi-confinadas do SAT, bem como com o aumento da profundidade dos poços. As temperaturas de recarga calculadas a partir das concentrações de GN variam de $14,66^\circ\text{C}$ a $30,42^\circ\text{C}$, indicando que as recargas se processaram em períodos com clima não muito diferente do atual.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS – OPORTUNIDADES E PERSPECTIVAS

Os desenvolvimentos das técnicas associadas aos GN e seus isótopos (incluindo os radioisótopos) estenderam as possibilidades de datação de águas subterrâneas e de interpretação das mesmas como registros paleoclimáticos. É consenso na literatura especializada que a incorporação sistemática dos GN em estudos hidrogeológicos multi-paramétricos e de caráter integrado agregam sobremaneira à compreensão das dinâmicas aquíferas de fluxo. Questões fundamentais relacionadas aos GN em águas subterrâneas seguem sendo objeto de investigação, como por exemplo, os mecanismos e os fracionamentos associados às parcelas de excesso

de ar, os impactos nas concentrações de GN decorrentes de misturas entre águas de diferentes aquíferos e ou aquíferos, além do entendimento das variações espaciais e temporais dos aportes difusivos crustais de He.

A baixa abundância isotópica e solubilidade em água torna complexa a tarefa analítica de detecção destes traçadores e representam (ainda) obstáculos para seu uso rotineiro em estudos ambientais. À medida que a eficiência de detecção dos novos métodos analíticos foi aumentando, os volumes amostrais puderam ser diminuídos, facilitando os aspectos logísticos das coletas.

Por outro lado, a incorporação das técnicas de GN, em virtude de seu comportamento químico inerte aos processos químicos, biológicos e de trocas água-rocha, conduz a resultados cuja interpretação é considerada menos complexa e ambígua se comparados a outros traçadores dissolvidos nas águas subterrâneas. O uso combinado de múltiplos traçadores (técnicas multitraçadores) permite maximizar e melhorar a qualidade e precisão da informação gerada. Da mesma forma, permite correlações e assiste na interpretação de dados qualitativos e quantitativos obtidos através de outros métodos.

Dentre os aspectos considerados fundamentais na aplicação das técnicas envolvendo os GN, figura a correta seleção dos poços amostrais. É imprescindível conhecer o perfil construtivo e geológico dos poços. A não adequação das perfurações e complementações (no Brasil) às normas é fato corriqueiro. Idem, a busca por maximizar as entradas de água. Neste caso, poços de produção podem chegar a ter seções filtrantes em unidades aquíferas distintas. Este conhecimento prévio e o acesso a estas informações são fundamentais na seleção dos poços. A localização espacial dos referidos poços provou ser outro fator que condiciona e muito a amplitude dos resultados e a possibilidade de contar com amplo espectro de concentrações de He. A boa representatividade dos poços selecionados para amostragem em relação às linhas de fluxo é altamente aconselhável e traz impactos importantes nos resultados.

Outro aspecto imprescindível intrínseco às técnicas diz respeito ao rigor técnico dedicado à geometria das peças do conjunto de amostragem da água para análise dos GN. É normal que os tubos de cobre disponíveis no mercado apresentem irregularidades em seus diâmetros e espessura das paredes. Idem as peças de encaixes dos parafusos que imprimem a solda fria aos referidos tubos.

Qualquer desvio de ordem milimétrica nesta geometria pode provocar perdas de estanqueidade com consequente inutilização da amostra.

Torna-se evidente que estudos envolvendo GN e seus isótopos devem envolver engajamentos colaborativos e consórcios científicos com responsabilidades específicas. No caso do Brasil, bem como no Continente Sul-americano, esta prerrogativa torna-se ainda mais saliente. Neste sentido, destaca-se o papel indutor da AIEA no uso e difusão das referidas técnicas aplicadas à hidrogeologia.

A força tarefa envolvendo GN desenvolvida no SAG constitui exemplo a ser replicado em outros sistemas e ou unidades aquíferas no país independente da escala do estudo. As técnicas envolvendo os GN são capazes de fornecer idades cobrindo o espectro de larga amplitude (Figura 8), desde águas juvenis (^3H - ^3He) (GILMORE *et al.* 2021) até muito antigas (^4He , ^{81}Kr , ^4He - ^{81}Kr). Águas muito antigas, com tempos de residência acima de 30k anos (estimadas a partir do método de ^{14}C , conforme discutido em SILVA Jr *et al.* 2021), vêm sendo reportadas para diferentes aquíferos no Brasil. Além dos métodos já citados, novas técnicas, como por exemplo, utilizando o ^{39}Ar , mostram-se altamente promissoras para satisfazer intervalos de idade e ou condições hidrogeológicas, nos quais o ^{14}C e o ^3H não forneçam resultados confiáveis.

8 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) pelo estímulo técnico e aproximação geral com o tema, bem como pelo auxílio financeiro a partir dos *Research Contracts* 20957/R0 e 20812/R0, que possibilitaram os estudos nos sistemas aquíferos SAG e SAT. Não menos importantes foram os apoios institucionais e logísticos do Serviço Geológico do Brasil (CPRM-SGB), que formalmente aprovou a pesquisa com radioisótopos no SAG (do primeiro autor) no âmbito de seu Programa de Capacitação e Demanda Induzida, bem como do Instituto Geológico do Estado de São Paulo (IG-SP) e LEBAC/IGCE/UNESP em trabalhos de campo. Finalizando, os autores agradecem aos editores da Revista do Instituto Geológico, Dr. Silvio Hiruma e aos revisores anônimos pelas excelentes sugestões e comentários oportunos, que muito contribuíram para a melhoria do manuscrito original.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AESCHBACH, W.; SOLOMON, D.K. 2013. Noble Gas Thermometry in Groundwater Hydrology. In: P. Burnard (ed.) *The Noble Gases as Geochemical Tracers. Advances in Isotope Geochemistry*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, p. 81-122.

AESCHBACH-HERTIG, W. 2014. Radiokrypton dating finally takes off. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(19): 6856-6857. <https://doi.org/10.1073/pnas.1405830111>

AESCHBACH-HERTIG, W.; PEETERS, F.; BEYERLE, U.; KIPFER, R. 1999. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research*, 35(9): 2779-2792. <https://doi.org/10.1029/1999WR900130>

AESCHBACH-HERTIG, W.; PEETERS, F.; BEYERLE, U.; KIPFER, R. 2000. Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*, 405: 1040-1044. <https://doi.org/10.1038/35016542>

AESCHBACH-HERTIG, W.; STUTE, M.; CLARK, J.F.; REUTER, R.F.; SCHLOSSER, P. 2002. A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5): 797-817. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00804-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00804-3)

AGGARWAL, P.K.; CHANG, H.K.; GASTMANS, D.; STURCHIO, N.C.; ARAGUAS, L.; MATSUMOTO, T.; LU, Z.; JIANG, W.; YOKOCHI, R.; MUELLER, P. 2012. Krypton-81, helium-4 and carbon-14 based estimation of groundwater ages in the Guarani Aquifer system: implications for the He-4 geochronometer. In: FALL MEETING OF AGU, *Scientific program*, ID: 1503002.

AGGARWAL, P.; MATSUMOTO, T.; STURCHIO, N.C.; CHANG, H.K.; GASTMANS, D.; ARAGUAS-ARAGUAS, L.J.; JIANG, W.; LU, Z.T.; MUELLER, P.; YOKOCHI, R.; PURTSCHERT, R.; TORGENSEN, T. 2015. Continental degassing of ^4He by surficial discharge of deep groundwater. *Nature*

Geoscience, 8: 35-39. <https://doi.org/10.1038/ngeo2302>

ALTHAUS, R.; KLUMP, S.; ONNIS, A.; KIPFER, R.; PURTSCHERT, R.; SATUFFER, R.; KINZELBACH, W. 2009. Noble gas tracers for characterization of flow dynamics and origin of groundwater: A case study in Switzerland. *Journal of Hydrology*, 370(1-4): 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.053>

ANDREWS, J.N. 1985. The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study ground-water movement in confined aquifers. *Chemical Geology*, 49(1-3): 339-351. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(85\)90166-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90166-4)

ANDREWS, J.N.; LEE, D.J. 1979. Inert gases in ground water from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *Journal of Hydrology*, 41(3-4): 233-252. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(79\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0022-1694(79)90064-7)

APRILE, E.; YOON, T.; LOOSE, A.; GOETZKE, L.W.; ZELEVINSKY, T. 2013. An atom trap trace analysis system for measuring krypton contamination in xenon dark matter detectors. *Review of Scientific Instruments*, 84: 093105. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4821879>

BALLENTINE, C.J.; BURNARD, P.G. 2002. Production, release and transport of noble gases in the continental crust. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1): 481-538. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.12>

BALLENTINE, C.J.; HALL, C.M. 1999. Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(16): 2315-2336. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00131-3)

BALLENTINE, C.J.; BURGESS, R.; MARTY, B. 2002. Tracing fluid origin, transport and interaction in the crust. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1): 539-614. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.13>

BETHKE, C.M.; JOHNSON, T.M. 2008. Groundwater Age and Groundwater Age Dating. *Annual Review of Earth and*

Planetary Sciences, 36: 121-52. <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.earth.36.031207.124210>

BEYERLE, U.R.S.; AESCHBACH-HERTIG, W.; IMBODEN, D.M.; BAUR, H.; GRAF, T.; KIPFER, R. 2000. A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples and Tritium from Water Samples. *Environmental Science & Technology*, 34(10): 2042-2050. <https://doi.org/10.1021/es990840h>

BRENNWALD, M.S.; SCHMIDT, M.; OSER, J.; KIPFER, R. 2016. A Portable and Autonomous Mass Spectrometric System for On-Site Environmental Gas Analysis. *Environmental Science and Technology*, 50(24): 13455-13463. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03669>

BURNARD, P.; ZIMMERMANN, L.; SANO, Y. (eds). 2013. *The Noble Gases as Geochemical Tracers. Advances in Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 391 p.

CASTRO, M.C.; GOBLET, P. 2005. Calculation of ground-water age – A comparative analysis. *Ground Water*, 43(3): 368-380. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.0046.x>

CASTRO, M.C.; HALL, C.M.; PATRIARCHE, D.; GOBLET, P.; ELLIS, B.R. 2007. A new noble gas palaeoclimate record in Texas — Basic assumptions revisited. *Earth and Planetary Science Letters*, 257(1-2): 170-187. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.02.030>

CHATTON, E.; AQUILINA, L.; PÉTELET-GIRAUD, E.; CARY, L.; BERTRAND, G.; LABASQUE, T.; HIRATA, R.; MARTINS, V.; MONTENEGRO, S.; VERGNAUD, V.; AUROUET, A.; KLOPPMANN, W.; PAUWELS, H. 2016. Glacial recharge, salinization and anthropogenic contamination in the coastal aquifers of Recife (Brazil). *Science of The Total Environment*, 569-570: 1114-1125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.180>

CHEN, C.Y.; LI, Y.M.; BAILEY, K.; O'CONNOR, T.P.; YOUNG, L.; LU, Z.-T. 1999. Ultrasensitive isotope trace analyses with a magneto-optical trap. *Science*, 286(5442): 1139-1141. <https://doi.org/10.1126/science.286.5442.1139>

- CHENG, C.-F.; YANG, G.M.; JIANG, W.; SUN, Y.R.; TU, L.Y.; HU, S.M. 2013. Normalization of the single atom counting rate in an atom trap. *Optics Letters*, 38(1): 31-33. <https://doi.org/10.1364/OL.38.000031>
- CLARK, I.D. 2015. *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. CRC Press, Boca Raton, 438 p.
- CLARK, I.D.; FRITZ, P. 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press, Boca Raton, 342 p.
- CLEVER, H.L. (ed). 1979a. *Helium and neon - gas solubilities*. International Union of Pure and Applied Chemistry. Solubility Data Series, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 393 p. Disponível em <https://iupac.github.io/SolubilityDataSeries/volumes/SDS-1.pdf>
- CLEVER, H.L. (ed). 1979b. *Krypton, xenon and radon - gas solubilities*. International Union of Pure and Applied Chemistry. Solubility Data Series, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 357 p. Disponível em <https://iupac.github.io/SolubilityDataSeries/volumes/SDS-2.pdf>
- CLEVER, H.L. (ed). 1980. *Argon*. International Union of Pure and Applied Chemistry. Solubility Data Series, vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 331 p. Disponível em <https://srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/SDS-4/SDS-4.pdf>
- COLLON, P.; ANTAYA, T.; DAVIDS, B.; FAUERBACH, M.; HARKEWICZ, R.; HELLSTROM, M.; KUTSCHERA, W.; MORRISSEY, D.; PARDO, R.; PAUL, M.; SHERRILL, B.; STEINER, M. 1997. Measurement of ^{81}Kr in the atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 123(1-4): 122-127. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00674-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00674-X)
- COLLON, P.; KUTSCHERA, W.; LOOSLI, H.H.; LEHMANN, B.E.; PURTSCHERT, R.; LOVE, A.; SAMPSON, L.; ANTHONY, D.; COLE, D.; DAVIDS, B.; MORRISSEY, D.J.; SHERRILL, B.M.; STEINER, M.; PARDO, R.C.; PAUL, M. 2000. ^{81}Kr in the Great Artesian Basin, Australia: a new method for dating very old ground water. *Earth and Planetary Science Letters*, 182(1): 103-113. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00234-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00234-X)
- CONICELLI, B.P.; HIRATA, R.; GALVÃO, P.; ARANDA, N.; TERADA, R.; GUTIÉRREZ, O.J.E. 2021. Groundwater governance: The illegality of exploitation and ways to minimize the problem. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 93(1): e20200623. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202120200623>
- COOK, P. 2020. *Introduction to Isotopes and Environmental Tracers as Indicators of Groundwater Flow*. Published in The Groundwater Project, Guelph, Ontario, 74 p.
- COOK, P.G.; HERCZEG, A.L. (eds). 2000. *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 529 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6>
- COOK, P.G.; SOLOMON, D.K. 1997. Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{85}Kr . *Journal of Hydrology*, 191(1-4): 245-265. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(96\)03051-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(96)03051-X)
- CSIRO – COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION. 2020. *Noble Gas and ATTA Facilities*. <https://www.csiro.au/en/research/natural-environment/water/noble-gas-facilities>
- DAEE/IG/IPT/CPRM – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA/ INSTITUTO GEOLÓGICO/INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO/SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. 2005. *Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo. Escala 1:1.000.000. Nota explicativa*. São Paulo: DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica, IG - Instituto Geológico, IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 3 v. (mapa e CD-ROM).
- DAEE/UNESP – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA/UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. 2013. *Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Diretrizes de Utilização e Proteção*. São Paulo, DAEE/LEBAC, 44 p.
- DAVIS, S.N.; BENTLEY, H.W. 1982. Dating groundwater: A short review. *In:* L.A.

- Currie (ed). *Nuclear and Chemical Dating Techniques, Interpreting the Environmental Record*. American Chemical Society, Washington.
- DONG, Y.; HE, M.; JIANG, S.; WU, S.; JIANG, S. 2002. Chloride-36 age study for deep groundwater of Quaternary sediments, Hebei Plain. *Earth Science – Journal of China University of Geosciences*, 27(1): 105-109.
- DU, X.; PURTSCHERT, R.; BAILEY, K.; LEHMANN, B.E.; LORENZO, R.; LU, Z.-T.; MUELLER, P.; O'CONNOR, T.P.; STURCHIO, N.C.; YOUNG, L. 2003. A new method of measuring ⁸¹Kr and ⁸⁵Kr abundances in environmental samples. *Geophysical Research Letters*, 30(20): 2068. <https://doi.org/10.1029/2003GL018293>
- EAWAG – SWISS FEDERAL INSTITUTE OF AQUATIC SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2021. *Guidelines for external projects*. Disponível em: <https://www.eawag.ch/en/department/wut/main-focus/environmental-isotopes/noble-gas/>. Acessado em jan. 2021.
- EZAKI, S.; IRITANI, M.A.; GASTMANS, D.; STRADIOTO, M.R.; CHANG, H.K. 2018. Isótopos de ¹⁴C e ⁴He na Datação das Águas Subterrâneas do Aquífero Tubarão, Porção Central da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 20, Campinas, *Anais*, 5 p.
- EZAKI, S.; IRITANI, M.A.; GASTMANS, D.; MATSUMOTO, T. 2019. ¹⁴C and ⁴He Isotopes for the Groundwater Dating of the Tubarão Aquifer System, Central Portion of the Paraná Basin in the State of São Paulo, Brazil. In: IAEA, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ISOTOPE HYDROLOGY: ADVANCING THE UNDERSTANDING OF WATER CYCLE PROCESSES, 15, Vienna, 2 p.
- EZAKI, S.; GASTMANS, D.; IRITANI, M.A.; SANTOS, V.; STRADIOTO, M.R. 2020. Geochemical evolution, residence times and recharge conditions of the multilayered Tubarão aquifer system (State of São Paulo - Brazil) as indicated by hydrochemical, stable isotope and ¹⁴C data. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 27: 1-18. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1797714>
- FAMIGLIETTI, J.S.; FERGUSON, G. 2021. The hidden crisis beneath our feet. Disappearing groundwater requires action to prevent widespread water scarcity. *Science*, 372(6540): 444-345. <https://doi.org/10.1126/science.abh2867>
- GILMORE, T.; CHERRY, M.; GASTMANS, D. 2021. The ³H/³He Groundwater Age-Dating Method and Applications. *Derbyana*, 42: e743.
- GRAHAM, D.W. 2002. Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts; characterization of mantle source reservoirs. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 47(1): 247-317. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.8>
- HALL, C.M.; CASTRO, M.C.; LOHMANN, K.C.; MA, L. 2005. Noble gases and stable isotopes in a shallow aquifer in southern Michigan: Implications for noble gas paleotemperature reconstructions for cool climates. *Geophysical Research Letter*, 32(18): L18404. <https://doi.org/10.1029/2005GL023582>
- HEATON, T.H.E. 1984. Rates and sources of ⁴He accumulation in ground water. *Hydrological Sciences Journal*, 29(1): 29-47. <https://doi.org/10.1080/02626668409490920>
- HEATON, T.H.E.; VOGEL, J.C. 1979. Gas concentrations and ages of ground waters in Beaufort Group sediments, South Africa. *Water SA*, 5(4): 160-170.
- HEATON, T.H.E.; VOGEL, J.C. 1981. "Excess air" in groundwater. *Journal of Hydrology*, 50: 201-216. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(81\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(81)90070-6)
- HOLOCHER, J.; MATTA, V.; AESCHBACH-HERTIG, W.; BEYERLE, U.; HOFER, M.; PEETERS, F.; KIPFER, R. 2001. Noble gas and major element constraints on the water dynamics in an alpine floodplain. *Ground Water*, 39(6): 841-852. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2001.tb02472.x>
- IHL-AIEA. Isotope Hydrology Laboratory. 2010. <https://www.iaea.org/topics/water-resource-management>
- JASECHKO, S.; PERRONE, D. 2021. Global groundwater wells at risk of running dry.

- Science*, 372 (6540): 418-421. <https://doi.org/10.1126/science.abc2755>
- JIANG, W.; BAILEY, K.; LU, Z.-T.; MUELLER, P.; O'CONNOR, T.; CHENG, C.F.; HU, S.M.; PURTSCHERT, R.; STURCHIO, N.; SUN, Y.; WILLIAMS, W.; YANG, G.-M. 2012. ATTA-3: an atom counter for measuring ^{81}Kr and ^{85}Kr in environmental samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91: 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.019>
- JUNG, M.; AESCHBACH, W. 2018. A new software tool for the analysis of noble gas data sets from (ground)water. *Environmental Modelling & Software*, 103: 120-130. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2018.02.004>
- JURGENS, B.C.; BÖHLKE, J.; HAASE, K.; BUSENBERG, E.; HUNT, A.G.; HANSEN, J.A. 2020. *DGMETA (version 1)–Dissolved gas modeling and environmental tracer analysis computer program*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 4-F5, 50 p., <https://doi.org/10.3133/tm4F5>
- KIMMELMANN, A.; FORSTER, M.; COELHO, R. 1995. Environmental isotope and hydrogeochemical investigation of Bauru and Botucatu aquifers, Paraná Basin, Brazil. In: IAEA (org.) *Estudios de Hidrogeologia Isotópica en America Latina*, 1994, IAEA, Vienna, p. 57-74 (Tech. Doc 835).
- KIPFER, R. 2018. *Training Course on the Use of Noble Gases in Hydrological Studies*. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna.
- KIPFER, R.; AESCHBACH-HERTIG, W.; PETERS, F.; STUTE, M. 2002. Noble gases in lakes and ground water. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 47(1): 615-700.
- KIRCHHEIM, R.E. 2021. *Hidrodinâmica e Estudos Isotópicos Complementares no Sistema Aquífero Guarani (Brasil) - Datação ao longo das linhas de fluxo*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, Rio Claro, Tese de Doutorado.
- KULONGOSKI, J.T.; HILTON, D.R.; IZBICKI, J.A. 2003. Helium isotope studies in the Mojave Desert, California: implications for groundwater chronology and regional seismicity. *Chemical Geology*, 202(1-2): 95-113. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.07.002>
- KULONGOSKI, J.T.; HILTON, D.R.; SELAOLLO, E.T. 2004. Climate variability in the Botswana Kalahari from the late Pleistocene to the present day. *Geophysical Research Letters*, 31(10): L10204. <https://doi.org/10.1029/2003GL019238>
- LEHMANN, B.; PURTSCHERT, R., 1997. Radioisotope dynamics – the origin and fate of nuclides in groundwater. *Applied Geochemistry*, 12(6): 727-738. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00039-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00039-5)
- LEHMANN, B.E.; LOOSLI, H.H.; RAUBER, D.; THONNARD, N.; WILLIS, R.D. 1991. ^{81}Kr and ^{85}Kr in ground water, Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 6(4): 419-423. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(91\)90041-M](https://doi.org/10.1016/0883-2927(91)90041-M)
- LEHMANN, B.E.; DAVIS, S.N.; FABRYKA-MARTIN, J.T. 1993. Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for ground-water dating. *Water Resources Research*, 29(7): 2027-2040. <https://doi.org/10.1029/93WR00543>
- LEHMANN, B.E.; LOVE, A.; PURTSCHERT, R.; COLLON, P.; LOOSLI, H.H.; KUTSCHERA, W.; BEYERLE, U.; AESCHBACH-HERTIG, W.; KIPFER, R.; FRAPE, S.K.; HERCZEG, A.; MORAN, J.; TOLSTIKHIN, I.; GRÖNING, M. 2003. A comparison of groundwater dating with ^{81}Kr , ^{36}Cl and ^4He in four wells of the Great Artesian Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 211(3-4): 237-250. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00206-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00206-1)
- LEHMANN, B.E.; OESCHGER, H.; LOSSLI, H.H.; HURST, G.S.; ALLMAN, S.L.; KRAMER, S.D.; PAYNE, M.G.; PHILLIPS, R.C.; WILLIS, R.D.; THONNARD, N. 1985. Counting ^{81}Kr atoms for analysis of groundwater. *Journal of Geophysical Research*, 90(B13): 1985.
- LOOSLI, H.H. 1983. A dating method with ^{39}Ar . *Earth and Planetary Science Letters*, 63(1): 51-62. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90021-3)

- LOOSLI, H.H.; OESCHGER, H. 1968. Detection of Ar in atmospheric argon. *Earth and Planetary Science Letters*, 5: 191-198. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(68\)80039-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(68)80039-1)
- LOOSLI, H.H.; OESCHGER, H. 1969. ^{37}Ar and ^{81}Kr in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 7(1): 67-71. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(69\)90014-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(69)90014-4)
- LU, T.; SCHLOSSER, P.; SMETRIE JR., W.M.; STURCHIO, N.C.; FISCHER, T.P.; KENNEDY, B.M.; PURTSCHERT, R.; SEVERINGHAUS, J.P.; SOLOMON, D.K.; TANHUA, T.; YOKOCHI, R. 2014. Tracer applications of noble gas radionuclides in the geosciences. *Earth-Science Reviews*, 138: 196-214. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.09.002>
- LUCAS, L.L.; UNTERWEGER, M.P. 2000. Comprehensive review and critical half-life of tritium. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105(4): 541-549. <https://doi.org/10.6028/jres.105.043>
- MAMYRIN, B.A.; TOLSTIKHIN, I.N. 1984. *Helium isotopes in nature*. Vol. 3. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
- MAMYRIN, B.A.; TOLSTIKHIN, I.N.; ANUFRIEV, G.S.; KAMANSKIY, I.L. 1969. Anomalous Isotopic Composition of Helium in Volcanic Gases. *Doklady Akademii Nauk S.S.S.R.*, 184: 1197-1199.
- MARINE, I.W. 1979. The use of naturally occurring helium to estimate ground water velocities for studies of geologic storage of radioactive waste. *Water Resources Research*, 15(5): 1130-1136. <https://doi.org/10.1029/WR015i005p01130>
- MATSUMOTO, T. 2018. Training Course on the Use of Noble Gases in Hydrological Studies. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna.
- MATSUMOTO, T.; SOLOMON, D.K.; ARAGUÁS, L.A.; AGGARWAL, P. 2017. The IAEA's Coordinated Research Project on "Estimation of Groundwater Recharge and Discharge by Using the Tritium, Helium-3 Dating Technique". *Geochemical Journal*, 51(5): 385-390. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0500>
- MATSUMOTO, T.; CHEN, Z.; WEI, W.; YANG, G.-M.; HU, S.-M.; ZHANG, X. 2018. Application of combined ^{81}Kr and ^4He chronometers to the dating of old groundwater in a tectonically active region of the North China Plain. *Earth and Planetary Science Letter*, 493: 208-217. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.042>
- MAZOR, E. 1972. Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from gases dissolved in ground waters, Jordan Rift Valley, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(12): 1321-1336. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90065-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90065-8)
- MEI, D.-M.; YIN, Z.-B.; SPAANS, J.; KOPPANG, M.; HIME, A.; KELLER, C.; GEHMAN, V.M. 2010. Prediction of underground argon content for dark matter experiments. *Physical Review C*, 81: 055802. <https://doi.org/10.1103/physrevc.81.055802>
- MERCURY, L.; PINTI, D.L.; ZEYEN, H. 2004. The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(1-2): 147-161. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.04.019>
- MOMOSHIMA, N.; INOUE, F.; OHTA, T.; MAHARA, Y.; SHIMADA, J.; IKAWA, R.; KAGABU, M.; ONO, M.; YAMAGUCHI, K.; SUGIHARA, S.; TANIGUCHI, M. 2011. Applications of ^{85}Kr dating to groundwater in volcanic aquifer of Kumamoto Area, Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287: 761-767. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0821-0>
- NEWMAN, B.C.; OSENBRÜCK, K.; AESCHBACH-HERTIG, W.; D. KIP SOLOMON, D.K.; COOK, P.; RÓŻAŃSKI, K.; KIPFER, R. 2010. Dating of 'young' groundwaters using environmental tracers: advantages, applications, and research needs. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 46(3): 259-278. <https://doi.org/10.1080/10256016.2010.514339>
- OHTA, T.; MAHARA, Y.; MOMOSHIMA, N.; INOUE, F.; SHIMADA, J.; IKAWA, R.; TANIGUCHI, M. 2009. Separation of dissolved Kr from a water sample by means

- of a hollow fiber membrane. *Journal of Hydrology*, 376(1-2): 152-158. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.07.022>
- O'NIONS, R.K.; OXBURGH, E.R. 1988. Helium, volatile fluxes and the development of continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90(3): 331-347. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90134-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90134-3)
- OZIMA, M.; PODOSEK, F.A. 2002. *Noble gas geochemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, 2nd Edition, 302 p.
- PATTERSON, L.J.; STURCHIO, N.C.; MACK KENNEDY, B.; VAN SOEST, M.C.; SULTAN, M.; LU, Z-T; LEHMANN, B.; PURTSCHERT, R.; EL ALFY, Z.; EL KALIOUBY, B.; DAWOOD, Y.; ABDALLAH, A. 2005. Cosmogenic, radiogenic, and stable isotopic constraints on groundwater residence time in the Nubian Aquifer, Western Desert of Egypt. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(1): 1-19. <https://doi.org/10.1029/2004GC000779>
- PEETERS, F.; BEYERLE, U.; AESCHBACH-HERTIG, W.; HOLOCHER, J.; BRENNWALD, M.S.; KIPFER, R. 2002. Improving noble gas based paleoclimate reconstruction and ground water dating using $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(4): 587-600. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00969-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00969-9)
- PHILLIPS, F.M.; CASTRO, M.C. 2003. Groundwater dating and residence time measurements. In: K. Turekian & H. Holland (ed) *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Science, p. 451-497. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05136-7>
- PHILLIPS, F.M.; TANSEY, M.K.; PEETERS, L.A.; CHENG, S.; LONG, A. 1989. An isotopic investigation of groundwater in the central San Juan Basin, New Mexico: Carbon-14 dating as a basis for numerical flow modeling. *Water Resources Research*, 25(1): 2259-2273. <https://doi.org/10.1029/WR025i010p02259>
- PINTI, D.L.; MARTY, B. 1998. The origin of helium in deep sedimentar aquifers and the dating very old groundwaters. In: J. Parnell (ed.) *Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction*. Geological Society, London, Special Publications, 144, 53-68.
- PLUMMER, L.N.; EGGLESTON, J.R.; ANDREASEN, D.C.; RAFFENSPERGER, J.P.; HUNT, A.G.; CASILE, G.C. 2012. Old groundwater in parts of the upper Patapsco aquifer, Atlantic Coastal Plain Maryland, USA: evidence from radiocarbon, chlorine-36 and helium-4. *Hydrogeology Journal*, 20(7): 1269-1294. <https://doi.org/10.1007/s10040-012-0871-1>
- PORCELLI, D.; BALLENTINE, C.J. (ed) 2002. Models for Distribution of Terrestrial Noble Gases and Evolution of the Atmosphere. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1): 411-480. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.11>
- PORCELLI, D.; BALLENTINE, C.J.; WIELER, R. 2002. An Overview of Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1): 1-19. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.1>
- PROBST, P.; YOKOCHI, R.; STURCHIO, N.C. 2006. Method for extraction of dissolved gases from groundwater for radiokrypton analysis. Eos Trans. AGU 87 (52) [Fall Meet. Suppl., Abstract H41B-0414].
- PROBST, P.C.; YOKOCHI, R.; STURCHIO, N.C. 2007. Method for Extraction of Dissolved Gases from Groundwater for Radiokrypton Analysis. In: Mini Conference on Noble Gases in the Hydrosphere and in Natural Gas Reservoirs, 4, Potsdam, Germany. Disponível em: http://bib.gfz-potsdam.de/pub/minoga/minoga_conference_proceedings_070215-c.pdf
- PROFILL ENGENHARIA E AMBIENTE S.A. 2019. *Plano de monitoramento qualitativo das águas subterrâneas da Bacias PCJ. Produto 2-V03 – Diagnóstico Hidrogeológico das Bacias PCJ*. Agência das Bacias PCJ, Piracicaba, 199 p.
- PURTSCHERT, R.; YOKOCHI, R.; STURCHIO, N.C. 2013. Krypton-81 dating of old groundwater. In: A. Suckow, P.K. Aggarwal, L.J. Araguas-Araguas (eds) *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*. Vienna, IAEA, cap. 5, p. 91-124.

- RUDOLPH, J.; RATH, H.K.; SONNTAG, C. 1984. Noble gases and stable isotopes in ^{14}C -dated palaeowaters from central Europa and the Sahara *In: IAEA, ISOTOPE HYDROLOGY-1983 (IAEA-SM-270)*, Vienna, p. 467-477.
- SCHLOSSER, P.; STUTE, M.; DÖRR, H.; SONNTAG, C.; MÜNNICH, K.O. 1988. Tritium/ ^3He dating of shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(3-4): 353-362. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90122-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90122-7)
- SCHLOSSER, P.; STUTE, M.; SONNTAG, C.; MÜNNICH, K.O. 1989. Tritiogenic ^3He in shallow ground water. *Earth and Planetary Science Letters*, 94(3-4): 245-256. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90144-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90144-1)
- SELTZER, A.M; STUTE, M.; MORGENSTERN, U.; STEWART, M.K; SCHAEFER, J.M. 2015. Mean annual temperature in New Zealand during the last glacial maximum derived from dissolved noble gases in groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, 431: 206-216. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.09.032>
- SILVA Jr, G.C.; PITA, R.C.S.; CUNHA, F.C.M.B.; SILVA, T.A. 2021. Aplicação do Isótopo Radioativo de Carbono (^{14}C) na Determinação de Tempos de Residência em Aquíferos. *Derbyana*, 42: e740.
- SMETHIE JR, W.M.; SOLOMON, D.K.; SCHIFF, S.L.; MATHIEU; G.G. 1992. Tracing groundwater flow in the Borden aquifer using krypton-85. *Journal of Hydrology*, 130(1-4): 279-297. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(92\)90114-B](https://doi.org/10.1016/0022-1694(92)90114-B)
- SMITH, S.P.; KENNEDY, B.M. 1983. The solubility of noble gases in water and in NaCl brine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3): 503-515. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90273-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90273-9)
- SOLOMON, D.K; HUNT, A.; POREDA, R.J. 1996. Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: Implications for dating young groundwater. *Water Resources Research*, 32(6): 1805-1813. <https://doi.org/10.1029/96WR00600>
- STURCHIO, N.; DU, X.; PURTSCHERT, R.; LEHMANN, B.E.; SULTAN, M.; PATTERSON, L.J.; LU, Z.; MÜLLER, P.; BIGLER, T.; BAILEY, K.; O'CONNOR, T.P.; YOUNG, L.; LORENZO, R.; BECKER, R.; EL ALFY, Z.; EL KALIOUBY, B.; DAWOOD, Y.; ABDALLAH, A.M.A. 2004. One million year old groundwater in the Sahara revealed by krypton-81 and chlorine-36. *Geophysical Research Letters*, 31(5): L05503. <https://doi.org/10.1029/2003GL019234>
- STUTE, M. 1989. Edelgase im Grundwasser—Bestimmung von Paläotemperaturen und Untersuchung der Dynamik von Grundwasserfließsystemen. Universität Heidelberg, Heidelberg, PhD dissertation.
- STUTE, M; SCHLOSSER, P. 2000. Atmospheric noble gases. *In: P. Cook & A.L. Herczeg (eds) Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic Publishers, Boston, p. 349-377.
- STUTE, M.; SCHLOSSER, P. 1993. Principles and Applications of the Noble Gas Paleothermometer. *In: P.K. Swart; K.C. Lohmann; J. Mckenzie; S. Savin (ed) Climate Change in Continental Isotopic Records (Geophysical Monograph 78)*. American Geophysical Union, Washington, DC, p. 89-100. <https://doi.org/10.1029/GM078p0089>
- STUTE, M.; TALMA, A.S. 1998. Glacial temperatures and moisture transport regimes reconstructed from noble gases and delta ^{18}O , Stampriet aquifer, Namibia. *In: Isotope techniques in the study of environmental change (IAEA-SM-349)*, IAEA, Vienna, p. 307-318
- STUTE, M.; SONNTAG, C.; DÉAK, J.; SCHLOSSER, P. 1992. Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain - Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5): 2051-2067. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90329-H](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90329-H)
- STUTE, M.; FORSTER, M.; FRISCHKORN, H.; SEREJO, A.; CLARK, J.F.; SCHLOSSER, P.; BROECKER, W.S.; BONANI, G. 1995. Cooling of tropical Brazil (5°C) during the Last Glacial Maximum. *Science*,

269(5222): 379-383. <https://doi.org/10.1126/science.269.5222.379>

SUN, T.; HALL, C.M.; CASTRO, M.C.; LOHMANN, K.C.; GOBLET, P. 2008. Excess air in the noble gas groundwater paleothermometer: A new model based on diffusion in the gas phase. *Geophysical Research Letters*, 35: L19401. <https://doi.org/10.1029/2008GL035018>

THONNARD, N.; WILLIS, R.D.; WRIGHT, M.C.; DAVIS, W.A.; LEHMANN, B.E. 1987. Resonance ionization spectroscopy and the detection of ⁸¹Kr. *Nuclear Instrument Methods*, B29: 398-406. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90273-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90273-4)

THONNARD, N.; MCKAY, L.D.; CUMBIE, D.H.; JOYNER, C.F. 1997. Status of laser-based krypton-85 analysis development for dating of young ground water. The Geological Society of America, *Abstracts*, 29(6): A-78.

TOLSTIKHIN, I.N.; KAMENSKY, I.K. 1969. Determination of groundwater ages by the T-3He method. *Geochemistry International*, 6: 810-811.

TOLSTIKHIN, I.; LEHMANN, B.E.; LOOSLI, H.H.; GAUTSCHI, A. 1996. Helium and argon isotopes in rocks, minerals, and related ground waters: A case study in northern Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9): 1497-1514. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00036-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00036-1)

TORGERSEN, T. 1980. Controls on pore-fluid concentration of ⁴He and ²²²Rn and the calculation of ⁴He/²²²Rn ages. *Journal of Geochemical Exploration*, 13(1): 57-75. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(80\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0375-6742(80)90021-7)

TORGERSEN, T. 1989. Terrestrial degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 79(1): 1-14. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(89\)90002-X](https://doi.org/10.1016/0168-9622(89)90002-X)

TORGERSEN, T.; CLARKE, W.B. 1985. Helium accumulation in ground water, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal ⁴He in the Great Artesian Basin,

Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(5): 1211-1218. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90011-0)

TORGERSEN, T.; IVEY, G.N. 1985. Helium accumulation in ground water, II: A model for the accumulation of the crustal ⁴He degassing flux. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11): 2445-2452. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90244-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90244-3)

TORGERSEN, T.; STUTE, M. 2013. Helium (and other noble gases) as a tool for understanding long time groundwater transport. In: A. Suckow, P.K. Aggarwal, L.J. Araguas-Araguas (eds.) *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*. Vienna, IAEA, cap. 8, p. 179-216.

TORGERSEN, T.; PURTSCHERT, R.; PHILLIPS, F.M.; PLUMMER, L.N.; SANFORD, W.E.; SUCKOW, A. 2013. Defining Groundwater Age. In: A. Suckow, P. K. Aggarwal, L.J. Araguas-Araguas (eds.) *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*. Vienna, IAEA, cap. 3, p. 21-32.

USGS – UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. 2019. *The Reston Groundwater Dating Laboratory. 3H/3He Noble Gas Sampling*. Disponível em: <https://water.usgs.gov/lab/3h3he/sampling/>

WEI, W.; AESCHBACH-HERTIG, W.; CHEN, Z. 2015. Identification of He sources and estimation of He ages in groundwater of the North China Plain. *Applied Geochemistry*, 63: 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.010>

WEISE, S.; MOSER, H. 1987. Ground water dating with helium isotopes. In: *Isotope techniques in water resources development*. IAEA, Vienna, p. 105-126.

WEISS, R.F. 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 17(4): 721-735. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90037-9)

WEISS, R.F. 1971. Solubility of helium and neon in water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16(2): 235-241. <https://doi.org/10.1021/jc60049a019>

- WEISS, R.F.; KYSER, T.K. 1978. Solubility of krypton in water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23(1): 69-72. <https://doi.org/10.1021/je60076a014>
- WELTE, J.; RITTERBUSCH, F.; STEINKE, I.; HENRICH, M.; AESCHBACH-HERTIG, W.; OBERTHALER, M.K. 2010. Toward the realization of atom trap trace analysis for ^{39}Ar . *New Journal of Physics*, 12: 065031. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/6/065031>
- WEYHENMEYER, C.E.; BURNS, S.J.; WABER, H.N.; AESCHBACH-HERTIG, W.; KIPFER, R.; LOOSLI, H.H.; MATTER, A. 2000. Cool glacial temperatures and changes in moisture source recorded in Oman ground waters. *Science*, 287(5454): 842-845. <https://doi.org/10.1126/science.287.5454.842>
- WINGER, K.; FEICHTER, J.; KALINOWSKI, M.B.; SARTORIUS, H.; SCHLOSSER, C. 2005. A new compilation of the atmospheric $^{85}\text{krypton}$ inventories from 1945 to 2000 and its evaluation in a global transport model. *Journal of Environmental Radioactivity*, 80(2): 183-215. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.09.005>
- YANG, G.-M.; CHENG, C.-F.; JIANG, W.; LU, Z.-T.; PURTSCHERT, R.; SUN, Y.-R.; TU, L.-Y.; HU, S.-M. 2013. Analysis of ^{85}Kr : a comparison at the 10^{-14} level using micro-liter samples. *Scientific Reports*, 3: 1596. <https://doi.org/10.1038/srep01596>
- YOKOCHI, R. 2016. Recent developments on field gas extraction and sample preparation methods for radiokrypton dating of groundwater. *Journal of Hydrology*, 540: 368-378. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.06.020>
- YOKOCHI, R.; HERATY, L.J.; STURCHIO, N.C. 2008. Method for purification of krypton from environmental samples for analysis of radiokrypton isotopes. *Analytical Chemistry*, 80(22): 8688. <https://doi.org/10.1021/ac801804x>

Endereço dos autores:

Roberto Eduardo Kirchheim – CPRM/Serviço Geológico do Brasil, Rua Costa, 55, Cerqueira César, CEP: 01304-010, São Paulo, SP, Brasil. *E-mail:* roberto.kirchheim@cprm.gov.br

Chang Huang Kiang – Laboratório de Estudos de Bacias/Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) e Departamento de Geologia Aplicada, Instituto de Geociências e Ciências Exatas/UNESP, Campus de Rio Claro, Av. 24A, 1515, Bairro Bela Vista, CEP: 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil. *E-mail:* chang.hung-kiang@unesp.br

Didier Gastmans – Centro de Estudos Ambientais (CEA), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Av. 24A, 1515, Bela Vista, CEP: 13.506-900, Rio Claro, SP, Brasil. *E-mail:* didier.gastmans@unesp.br

Sibele Ezaki – Instituto Geológico, Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente, Rua Joaquim Távora, 822, Vila Mariana, CEP: 04015-011, São Paulo, SP, Brasil. *E-mail:* sibezaeki@sp.gov.br

Márcia Regina Stradioto – Laboratório de Estudos de Bacias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Campus de Rio Claro, Av. 24-A, 1515, Bairro Bela Vista, CEP 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil. *E-mail:* marcia.stradioto@unesp.br

Artigo submetido em 14 de abril de 2021, aceito em 19 de junho de 2021.

Técnicas Avançadas com Radioisótopos

CRONÔMETRO ^{81}Kr - ^4He

Conforme discutido nos capítulos anteriores, a determinação dos aportes externos de ^4He impõe desafios à finalidade de datação. Por esta razão métodos baseados em ^4He requerem calibração usando outros traçadores de idades. Até recentemente, as idades de ^4He eram calibradas usando idades estimadas por ^{14}C (Plummer et al., 2012). Os recentes avanços analíticos permitiram a incorporação do ^{81}Kr como ferramenta adicional para calibrar a funcionalidade cronométrica do ^4He , superando assim a fronteira de idades imposta pelo método ^{14}C (Lehmann et al., 2003; Sturchio et al., 2004; Aeschbach-Hertig, 2014). De forma pioneira Aggarwal et al. (2015), através de técnicas de modelagem desenvolvidas por Torgersen & Ivey (1985), usou o ^{81}Kr para converter concentrações de ^4He de águas subterrâneas do SAG em idades (cronômetro ^{81}Kr - ^4He). Matsumoto et al. (2018) expandiram esta aplicação em no aquífero profundo de área tectonicamente ativa do norte da China (Wei et al., 2015). A grande vantagem inerente a esta abordagem é a possibilidade de estimar idades a partir da concentração de ^4He sem a necessidade de contar com numerosas determinações de ^{81}Kr . Além dos custos menores, o emprego do método traz facilidades logísticas importantes. O capítulo de metodologia discutirá esta técnica de modelagem com maior detalhe.

AMOSTRAGEM DE GASES NOBRES

As amostragens de GN como He, Ne, Ar, Kr, Xe, razão $^3\text{He}/^4\text{He}$ e $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ foram realizadas a partir de alíquotas de água subterrânea coletadas em tubos de cobre. As amostragens para ^{81}Kr e ^{85}Kr , por sua vez, são constituídas de alíquotas de gás obtidas por intermédio de extratores de gás, cujos detalhes amostrais encontram-se a seguir. Dentre os métodos utilizados nas amostragens das espécies supracitadas, os mais usuais são: (i) Aprisionamento de amostras de água em tubos de cobre; (ii) Uso de amostradores passivos (difusivos). O manual de coleta para GN desenvolvido pelo laboratório IHL-AIEA (2010) fornece uma comparação entre ambos os procedimentos. O método adotado nesta pesquisa foi o do aprisionamento da água em tubos de cobre com 1 cm de diâmetro externo e grampos, promovendo um selamento estanque do tipo solda fria. A Figura 1 fornece a localização dos pontos de coleta de amostras no SAG confinado no Brasil.

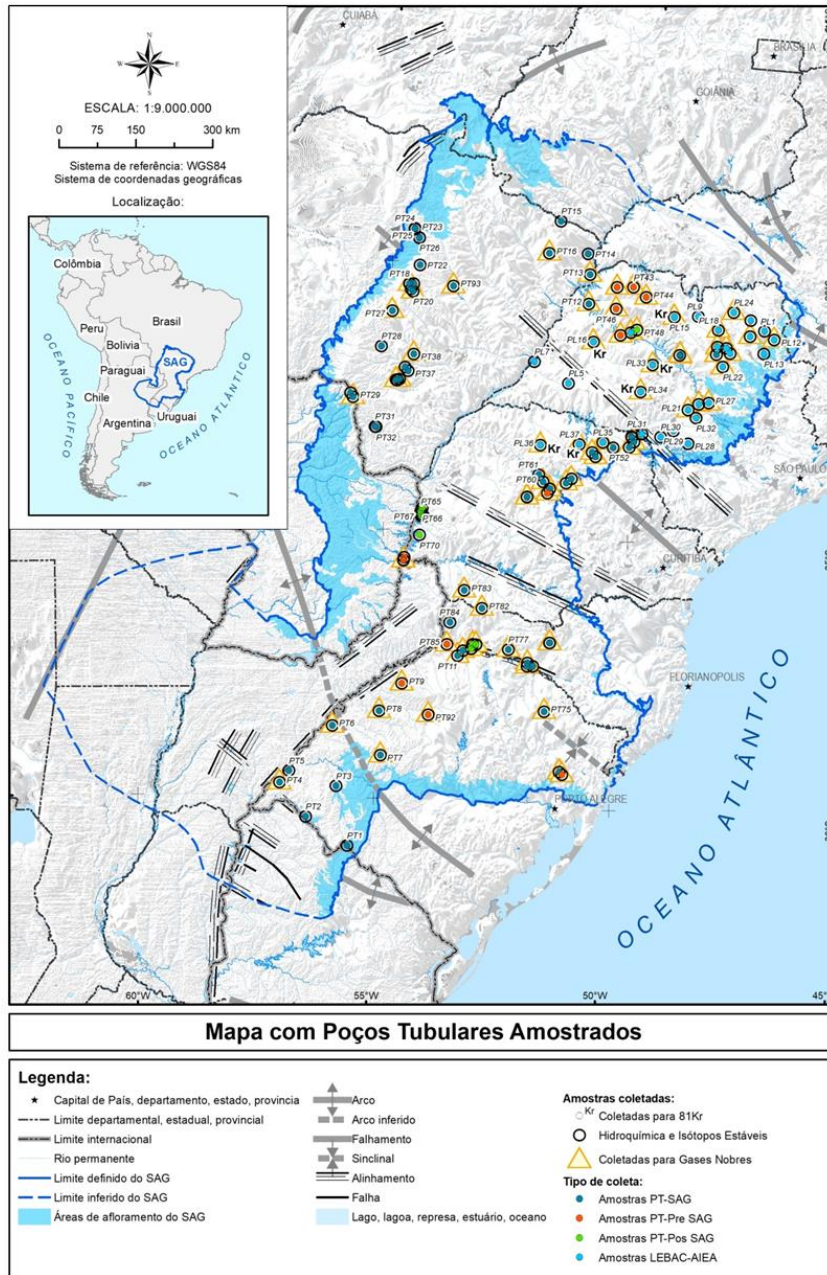


Figura 1. Mapa de localização dos poços tubulares e tipologia da amostragem de campo realizada nesta pesquisa.

Uma vez resolvidas as questões de representatividade dos poços selecionados, a estratégia de amostragem de gases de alta volatilidade como os GN, especialmente o He, de maior mobilidade, implica equacionar requerimentos hidráulicos e mecânicos e a supressão de trocas gasosas. Para coleta de amostras para GN e isótopos de He e Ar são armazenadas alíquotas com cerca de 40 cm³ em tubos de cobre. Ambas as extremidades destes tubos são soldadas através de um sistema de fusão a frio imposto

por grampos, evitando assim as trocas de gases com a atmosfera. Quando todo o sistema estiver funcionando, incluindo as conexões, a amostra deve ser isolada fechando-se o grampo do tubo de cobre da saída, e, logo em seguida, o grampo da entrada. Se a conexão romper em meio ao fechamento de um dos grampos, a amostra é considerada inválida e todo o processo deve ser repetido. A amostragem com duplicata é recomendável. Toda a estratégia de coleta baseia-se em evitar a promoção das trocas entre a água coletada e os gases atmosféricos, ou seja, o reequilíbrio dos GN em solução aquosa com o ar atmosférico. Este rápido reequilíbrio se processa instantaneamente à medida que se estabelece uma exposição atmosférica. A troca gasosa em função da exposição da água coletada com os gases atmosféricos materializa a contaminação da amostra e pode ser verificada pela admissão de bolhas de ar ou escape de gás através da formação de bolhas de ar, conforme Torgersen & Stute (2013); USGS (2019) e EAWAG (2021). A **Figura 2** ilustra o arranjo de conexões hidráulicas necessárias para garantir o fluxo da água bombeada do poço tubular através da torneira conectada ao respectivo tubo de cobre (container definitivo e final da referida amostra).



Figura 2. Fluxograma dos procedimentos operacionais para a amostragem de água subterrânea para análise de GN.

Metodologias Específicas para Amostragem de ^{81}Kr , ^{85}Kr e ^{39}Ar

A baixa abundância isotópica e solubilidade em água torna complexa a tarefa analítica de detecção destes traçadores e representa (ainda) obstáculos para seu uso rotineiro em estudos ambientais. Estudos recentes de Lehmann et al., (2003) e Sturchio et al., (2004), dispuseram de 17 e 3 ton de amostra de água, respectivamente, a partir dos quais, volumes adequados de gás puderam ser extraídos (extração de gás in situ) e analisados. Estes grandes volumes eram proporcionais aos volumes de gás demandados

pelas tecnologias analíticas existentes à época. À medida que a eficiência de detecção dos novos métodos analíticos foi aumentando, os volumes amostrais puderam ser diminuídos, conforme indicado na Figura 3.

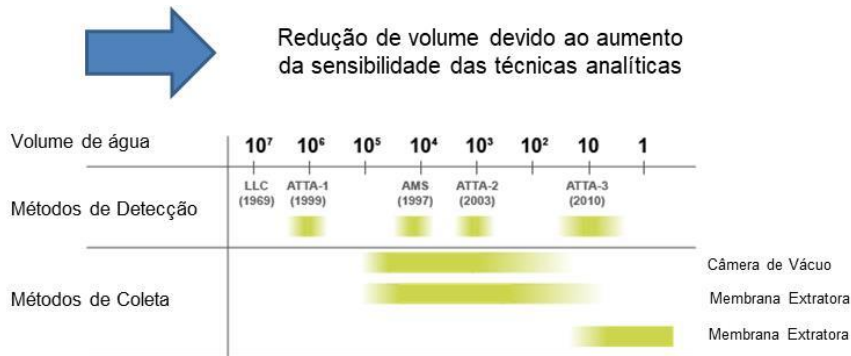


Figura 3. Técnicas de amostragem e purificação do ⁸¹Kr em função do volume de amostra. Modificado de Purtschert et al., 2013.

As amostragens baseadas em sistemas de extração de gás in situ precisam atender as seguintes premissas: (i) Garantir estanqueidade evitando a contaminação da amostra com o ar moderno (gases atmosféricos), (ii) Operar altas taxas de extração para reduzir o tempo e o volume de água amostrada e; (iii) Possuir robustez e simplicidade para uso nas condições de campo e transporte até os locais de amostragem. O desempenho de um sistema de extração de gás pode ser determinado pela eficiência de extração do gás para uma determinada vazão de saída do poço. As águas muito antigas possuem concentrações de Kr mais baixas que o ar atmosférico e, portanto, volumes muito pequenos de contaminação atmosférica afetam seriamente os resultados. De acordo com Purtschert et al., (2013), a extração física de ^{81,85}Kr a partir de uma amostra de água implica no processo reverso ao explicado a partir da Lei de Henry. Para uma eficiência de extração >50%, o fracionamento isotópico da razão ⁸¹Kr/⁸⁴Kr é estimada como sendo <1%, valor menor que as incertezas intrínsecas do método analítico. Assim sendo, as medidas da abundância isotópica de ⁸¹Kr e ⁸⁵Kr não necessitam correções em virtude de eventual fracionamento durante a amostragem.

Extratores de Gás

Existem dois tipos de equipamentos utilizados para extrair gás a partir de água subterrânea: (i) Extratores baseado em câmeras de extração com cilindro a vácuo; (ii) Extratores baseados em contadores de membrana. Em ambos os casos, as amostras são transferidas do poço ao sistema extrator no qual se processa a filtragem das partículas maiores da água e extração e descarga do gás. Ambos os sistemas tem em comum o

arranjo de válvulas e medidores de controle para fluxo de água e gás. O método utilizado para extração de gás nesta pesquisa foi baseado em contadores de membrana (EDGAR-2), cujo protótipo montado no Lebac-Unesp baseou-se no modelo denominado EDGAR (Extraction of Dissolved Gas for Analysis of Radiokrypton). Este extrator foi originalmente desenvolvido na Universidade de Illinois in Chicago, USA, (Probst et al., 2006, 2007). Atualmente, estão em teste equipamentos com membranas contadoras menores, e que, a priori, poderiam dar conta de amostragens de menores volumes (Ohta et al., 2009).

O principal componente do EDGAR-2 é a membrana contadora hidrofóbica semi-permeável que extrai os gases dissolvidos com 90% de eficiência. A água do poço tubular flui através da superfície interna da membrana à medida que um compressor aplica vácuo na superfície externa da mesma. O gás extraído é comprimido para dentro de um cilindro de gás padrão. Todo o sistema é montado em uma plataforma rígida suficiente (180 Kg) para uso em condições usuais próximo das instalações da fonte. Um conjunto de válvulas e sensores (P, T) e vazão de circulação monitoram o vácuo aplicado à membrana e ao cilindro coletor da amostra. O *lay-out* e a configuração do equipamento utilizado podem ser vistos na Figura 4.

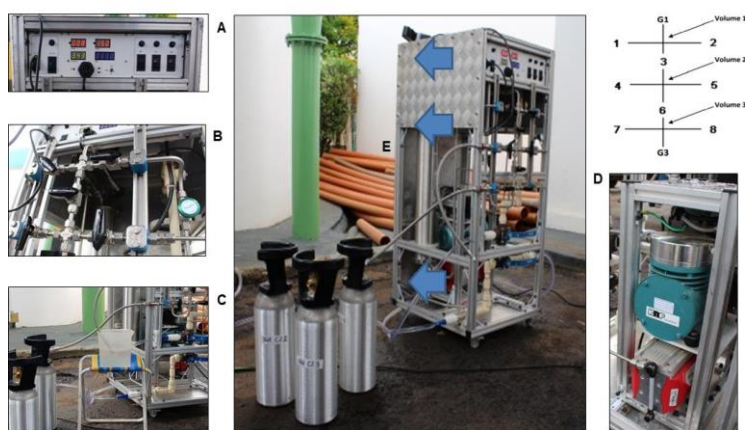


Figura 4. Equipamento EDGAR-2 em pleno funcionamento: A - Painel de controle de temperatura e pressão, B - Sistema de válvulas; C - Saídas de água desgaseificada; D - Sistema de bombas, E - Membrana Contratora.

As principais etapas para colocar o equipamento em prática podem ser sintetizadas conforme explicitado no Quadro 1.

Operação	Principais ações
Etapas 1: Montagem	Fixação das bombas de vácuo e compressor à estrutura do sistema; Ajuste das mangueiras flexíveis nas estradas e saídas da membrana, sistema e container de amostragem;

Etapa 2: Preparação inicial	Checagem das conexões elétricas; Ajustes das válvulas na posição off; Ajuste das chaves do compressor e bombas de vácuo na posição off; Ligar alimentação elétrica do sistema e checagem dos controladores digitais
Etapa 3: Avaliação da estanqueidade do sistema	Abertura e fechamento do sistema de válvulas e teste de todos os volumes do sistema, incluindo membrana e cilindro de coleta da amostra com bomba de vácuo operando;
Etapa 4: Acionamento do compressor	Abertura e fechamento do jogo de válvulas afetadas pela ação do compressor e teste de estanqueidade a altas pressões;
Etapa 5: Estabilização do fluxo de água subterrânea	Estabelecer conexões de entrada e saída de água; verificação de temperatura (>70°C) e vazão; Em caso da inexistência de vazamentos, ajustar e manter taxas de bombeamento constante.
Etapa 6: Purga do sistema	Sistema precisa ser purgado (5min) com o gás extraído da amostra antes da coleta no cilindro; Ventilar os volumes através do sistema de válvulas minimizando efeito de fluxo de retorno.
Etapa 7: Realização da coleta	Desligamento da bomba de vácuo; Acionamento e controle de válvulas de forma a comprimir gás extraído para dentro do cilindro até pressão de 3000 torr; Fechamento das válvulas da linha de volumes de gás extraído, incluindo saída para cilindro com amostra.
Etapa 8: Secagem e Desligamento	A linha de vácuo necessita ser secada para proteger componentes; desconexão das saídas e entradas de água; isolamento da membrana de vácuo; ventilação de ar através do compressor e secagem da linha de vácuo; desligamento do compressor e das bombas de vácuo; drenagem final da membrana e desmontagem e armazenamento final dos componentes do sistema.

Quadro 1. Etapas de acionamento do extrator EDGAR-2. Modificado de notas sobre funcionamento e operação do EDGAR-2 (NCS, 2010).

De acordo com Purtschert et al. (2013) as vantagens do uso da extração de gás através do sistema de membranas contadoras são as seguintes: (i) As membranas são disponíveis no mercado a um custo relativamente acessível; (ii) O sistema possibilita a atuação de membranas em paralelo (permitindo maior fluxo de água subterrânea na entrada) assim como em série (aumentando a eficiência da extração); (iii) Montagem em sistema robusto, compacto e de fácil transporte e operação e; (iv) Operacionalidade do sistema a diferentes taxas de fluxo. Por outro lado as desvantagens seriam: (i) Alta sensibilidade à composição química e física da água; (ii) Sistema não apropriado na presença de substâncias que diminuam a tensão superficial da água; (iii) Limitações quanto à temperatura da água subterrânea (<70°C); (iv) Sensibilidade à presença de matéria precipitada ou em suspensão, capaz de obstruir os poros da membrana e; (v) Cuidados especiais na regeneração das membranas. Probst et al. (2007) demonstram a eficiência de extração de gás usando o O₂dis como proxy antes e depois da passagem de água através da membrana a taxas de fluxo da ordem de 4 a 34 L/min. Outras espécies dissolvidas de interesse geoquímico podem ser amostradas através deste sistema (³⁹Ar, CFC's, SF₆).

Procedimentos Analíticos para (^{81}Kr , ^{85}Kr e ^{39}Ar)

Apesar de suas excelentes propriedades para uso como traçadores de processos ambientais, os isótopos radiogênicos de gases nobres ^{81}Kr ($1/2t=229.000$ anos), ^{85}Kr ($1/2t=10,8$ anos) e ^{39}Ar ($1/2t=269$ anos) encontram-se ainda em estágio de desenvolvimento e não podem ser considerados como rotina (Lu et al., 2014). Os grandes fatores limitadores estão relacionados às dificuldades analíticas na determinação destes isótopos em concentrações naturais. Suas abundâncias isotópicas $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$, $^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$ possuem valores de $< 10^{-11}$ e que superam o range dinâmico de espectrômetros convencionais de alta precisão. O valor da constante de atividade do ^{81}Kr , por sua vez, igualmente está fora do espectro de sistemas normais de contadores de decaimento. Significa dizer que o referido radioisótopo requer técnicas analíticas diferenciadas. O Quadro 2 fornece uma síntese das principais técnicas analíticas relacionadas a GN. Neste capítulo será apresentada a técnica denominada ATTA (Atom Trap Trace Analysis), (Chen et al., 1999; Du et al., 2003). Através desta técnica, foram medidas as concentrações de ^{81}Kr e ^{85}Kr de amostras específicas do SAG.

Método	Princípio básico	Aplicações
Contador Ultrasensíveis (LLC), Lossli & Oeschger, 1969	Detecção e contagem da energia emitida pelo decaimento radiogênico	
Espectrômetro de Massa de Ressonância Ionizada (RIMS), Thonnard et al., 1987	Excitação seletiva de átomos com pulsos de feixes de laser	Lehmann et al., 1991; Lehmann, 2000.
Espectrômetro de Massa com Acelerador (MAS), Collon et al., 1997	Contagem de átomos a com super-aceleração e alcance de altos níveis energéticos	Collon et al., 2000, Lehmann et al., 2003
Fluorescência com trapeamento de átomos (ATTA), Chen et al., 1999	Detecção à base de fluorescência precedida de armadilha ótica-magnética	Lehmann et al., 2003; Sturchio et al., 2004; Aeschbach-Hertig, 2014; Aggarwal et al., 2015

Quadro 2. Características principais dos métodos analíticos utilizados para radioisótopos de gases nobres (Suckow, 1990).

Independente do método analítico disponível, alguns dilemas práticos são comuns, dentre eles, a necessidade de dispor de grandes quantidades ($\sim 15 \mu\text{L}$) de gás puro de Kr. Significa que os gases extraídos no campo precisam passar por apurado processo de filtragem e purificação para separar o Kr (ou Ar) dos demais gases presentes. Os processos de purificação e enriquecimento mais comuns são: (i) Destilação: método baseado na diferença dos pontos de condensação dos gases; (ii) Adsorção: separação de gases a partir de microporos sólidos adsorventes com afinidade diferenciais aos

componentes da mistura gasosa conforme condições de temperatura e pressões parciais; (iii) Absorção: uso de soluções quimicamente ativas para remover substâncias específicas, outras que não os gases nobres. Um dos grandes desafios analíticos atuais é o de aumentar a eficiência destes processos. Novos métodos e materiais estão sendo testados (membranas, nanotubos, zeolitas com alta capacidade de troca de cátions, etc). Importante salientar que a eficiência da filtragem e enriquecimento condiciona o tamanho das amostras coletadas a campo. As expectativas apontam para que as técnicas destes traçadores evoluam tornando-as mais acessíveis, tais como as utilizadas para as análises dos isótopos estáveis dos GN (Beyerle et al., 2000; Yokochi et al., 2008) e otimização na extração em campo (Yokochi, 2016).

Técnica Analítica ATTA

O advento da tecnologia ATTA (Chen et al., 1999; Jiang et al., 2012; Yang et al., 2013) permitiu realizar medidas mais sistemáticas dos isótopos de GN radiogênicos. Reinaugurou-se assim um novo ciclo de aplicações e discussões de traçadores em estudos ambientais. O ATTA é um método de contagem de átomos (concentrações da ordem de ppt e ppq) que dispõe de um processo de armadilha magneto-óptico capaz de capturar átomos do isótopo selecionado desde o centro de uma câmara de vácuo, quando os mesmos são bombardeados por feixes de laser. Um foto-sensor detecta a fluorescência induzida a laser emitida pelo átomo trapeado. A detecção da força necessária para trapear o átomo assim como a fluorescência necessária requer que o referido átomo difunda fótons a altas frequências ($\sim 10^7/s$), processo considerado medular para alcançar a seletividade atômica necessária. Esta seletividade se consuma quando a frequência do laser precisamente se equivale à frequência de ressonância da transição atômica particular (mesmo aquelas provocadas por sutis diferenças do tamanho e massa nuclear entre diferentes isótopos de um mesmo elemento). As facilidades ATTA funcionais no mundo no presente (em ordem cronológica de instalação) são as seguintes:

Laboratório Nacional de Argonne, USA: Desenvolvimento pioneiro do ATTA-3 em parceria com a China, (Jiang et al., 2012). Vale ressaltar que com o ATTA-3 de Argonne foram analisadas amostras específicas do SAG (Aggarwal et al., 2012);

Universidade de Ciência e Tecnologia, China: ATTA-3 considerado uma evolução do ATTA-3 de Argonne por possuir um esquema de captura e fluorescência em pulso diminuindo efeitos de não linearidade, (Cheng et al., 2013);

Universidade de Heidelberg, Alemanha: Foco no desenvolvimento de um ATTA específico para medir $^{39}\text{Ar}/\text{Ar}$ (Welte et al., 2010);

Universidade de Columbia, USA: Desenvolvimento de ATTA em Columbia para medir $^{84}\text{Kr}/\text{Xe}$ para fins industriais (Aprile et al., 2013);

Universidade de Hamburg, Alemanha: Desenvolvimento de ATTA para monitorar ^{85}Kr atmosférico emitido por plantas nucleares e empregado pela AIEA como um sistema para detectar o não atendimento ao Tratado de Não Proliferação Nuclear (Winger et al., 2005).

A existência de diferentes facilidades analíticas em operação permite o desenvolvimento de estudos comparativos e a verificação sobre a confiança e a reprodutibilidade dos resultados. Como exemplo deste tipo de análise, cita-se a iniciativa de analisar 12 amostras para $^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$ com razões entre 10^{-13} a 10^{-10} em 03 laboratórios independentes (ATTAS da China e USA e LLC na Suíça). O resultado demonstrou existir concordância para uma faixa de 5% de precisão (Yang et al., 2013).

ETAPA ANALÍTICA

Em analogia ao que foi apresentado no capítulo sobre técnicas de amostragem, do ponto de vista analítico também é preciso estabelecer uma diferenciação entre os procedimentos analíticos para os GN e seus isótopos (He, Ne, Ar, Kr, Xe, razão $^3\text{He}/^4\text{He}$ e $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$) e para os radioisótopos de Kr e Ar (^{81}Kr , ^{85}Kr , ^{39}Ar). Detalhes bibliográficos específicos para estes radioisótopos são apresentados na sequência. As determinações de GN e seus isótopos foram realizadas através da técnica de espectrometria de massa nas facilidades analíticas do Laboratório de Hidrologia Isotópica da AIEA (IHL), localizado na sede da referida instituição em Viena (Áustria), conforme Figura 5. O conjunto analítico do IHL consiste de espectrômetros de massa de alta sensibilidade para os isótopos de He (VG5400), além de três espectrômetros de massa para as análises de isótopos de GN pesados (Ne, Ar, Kr e Xe).

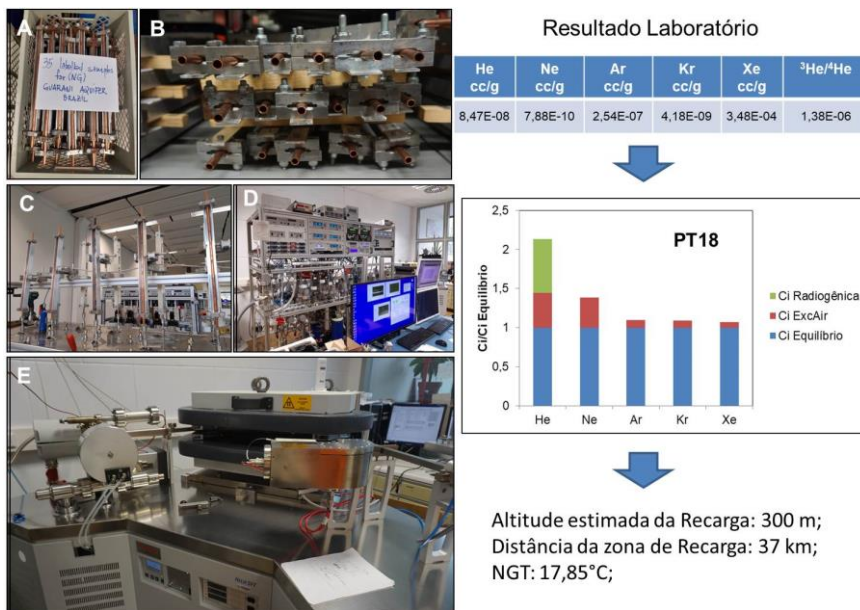


Figura 5. Instalações analíticas do Laboratório IHL para GN na AIEA, Viena: A/B: dispensa de amostras com tubos de cobre; C/D: Linha de extração de gás; E- Espectrômetro de Massa de Gases Nobres.

O arranjo é de caráter integrado com processos automáticos de alimentação de amostras, purificação e um sistema próprio de extração de gás para a análise de GN (Matsumoto et al., 2017). As frações puras de GN são admitidas para um setor de campo mássico no espectrômetro, usualmente com arraste constante para assim suprimir efeitos de ambiente (background) promovidos por gases reativos. A ionização se processa através do impacto de elétrons em uma fonte iônica gasosa. Uma análise individual gerada por um espectrômetro de massa consiste em uma série de sinais de picos altos registrados, que são extrapolados de volta ao tempo de entrada no sistema como forma de dar conta dos efeitos de memória (Matsumoto et al. 2017). De acordo com Aeschbach-Hertig & Solomon (2013) a determinação absoluta da concentração do gás específico requer a comparação entre o sinal extrapolado e os sinais de calibração de alíquotas de ar preparadas da mesma forma que as amostras por analisar. Os procedimentos analíticos fornecem sinais (correntes e ou contagens) que precisam ser convertidos em concentrações de GN por comparação com padrões conhecidos levando em conta efeitos de não linearidade e flutuações da sensibilidade. Detalhes específicos de calibração são diferentes para cada laboratório e técnica analítica utilizada. A maior parte dos laboratórios usa diferentes tamanhos de padrões de ar (desde 0,1 a vários cm³ de ar nas CNTP) para corrigir possíveis não linearidades da sensibilidade da totalidade do processo (preparação, ionização, detecção). Outra forma de proceder com esta calibração é realizar a chamada calibração rápida a partir de medições de frações de gás

purificado. A análise periódica de padrões conhecidos (no intuito de replicá-los) é prática desejável para manter a estabilidade de longo prazo do sistema. É preciso salientar que esta conversão é considerada uma etapa crítica e que possui erros intrínsecos. A estimativa e quantificação destes erros são fundamentais para a estimativa das TGN. Maiores informações podem ser obtidas em Burnard et al. (2013). A precisão na definição das TGN depende diretamente da precisão das concentrações de GN. As incertezas aumentam sobremaneira se grandes volumes da componente de excesso de ar precisam ser incorporados e se esta parcela foi submetida a fracionamento (o que aumenta sobremaneira a complexidade da modelagem de estimativa das temperaturas de equilíbrio). As principais etapas do processamento das amostras no IHL são as seguintes: (i) Acoplamento dos tubos de cobre na linha analítica; (ii) Extração dos gases a vácuo (99,99%) e isolamento dos mesmos em tubos capilares de $\Phi=0.5$ mm e $L=25$ mm; (iii) Remoção de gases indesejáveis como CH_4 , CO_2 , O_2 , etc; (iv) Transferência e separação dos gases através de armadilhas criogênicas a baixas temperaturas; (v) Liberação sequencial de cada um dos gases nobres por aquecimento apropriado; (vi) Remoção de gases reativos remanescentes através de bombas de titânio; (vii) Armazenamento das alíquotas em vidros em containers especiais de baixo coeficiente de difusão para He; (viii) Inserção das amostras no espectrômetro para processamento.

ABORDAGENS ESPECÍFICAS PARA GASES NOBRES

As aplicações dos GN em hidrogeologia requerem uma acurada separação das respectivas componentes atmosféricas e de produção radiogênica. Esta separação é resolvida através de modelos, conforme discutido no capítulo 4. A separação de componentes para os dados resultantes desta pesquisa foi realizada através da modelagem inversa, conforme descrito por Aeschbach-Hertig et al.(1999) e Ballentine & Hall (1999), implementada no pacote computacional conhecido como INOBLE - Versão 2.7 (IAEA Water Resources Programme). No período em que foi introduzida a solução da separação de componentes de GN através da abordagem inversa, os pacotes computacionais existentes dependiam das soluções oferecidas pelos modelos UA, PR e PD. O modelo CE (Aeschbach-Hertig et al., 2000), reconhecido como sendo o mais robusto, foi prontamente adotado pelas primeiras versões do aplicativo INOBLE (Peeters et al., 2002), que o tornou muito procurado para locupletar as aplicações do uso de GN em águas subterrâneas. Recentemente Jung & Aeschbach (2018) desenvolveram o PANGA para os mesmos propósitos. De acordo com os autores, o aplicativo complementa o Inoble à medida que incorpora novos modelos de resolução da componente de Excesso de Ar (C_{eA}). No âmbito do Serviço Geológico dos Estados Unidos

(USGS) Jurgens et al. (2020) desenvolveu o programa DGMETA para os mesmos propósitos do INOBLE e PANGA. As amostras coletadas na campanha de campo denominada AIEA/LEBAC (2010-2013) foram remodeladas nesta etapa gerando resultados de TGN e $^4\text{He}_{\text{rad}}$ próprios.

MODELAGEM INOBLE 2.7

O INOBLE 2.7 é um programa computacional na forma de planilha eletrônica com programação VBA que realiza a estimação das componentes atmosféricas e os fracionamentos que se processam nestas mesmas parcelas assim como, estima as TGN. O fluxograma da Figura 6 identifica todas as etapas desta modelagem.

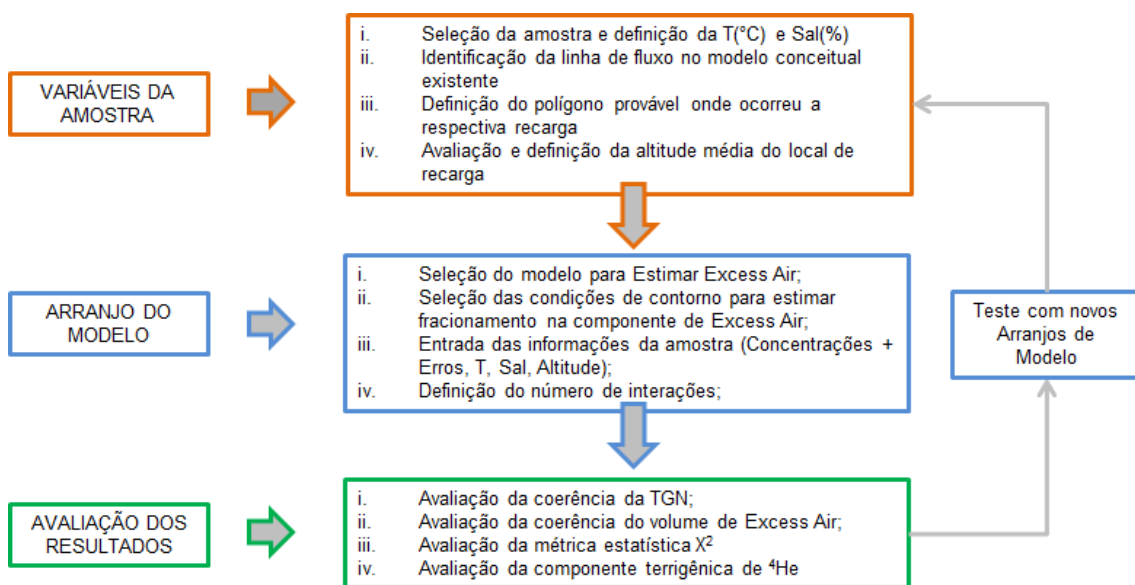


Figura 6. Fluxograma da modelagem usando o Inoble 2.7.

As informações de entrada são as seguintes: (i) Concentrações de GN geradas na etapa analítica, acompanhado das respectivas incertezas analíticas; (ii) Altitudes das áreas de recarga (de acordo com as linhas de fluxo pré-definidas); (iii) Temperaturas das águas amostradas e suas respectivas salinidades (conforme mensuradas a campo). A componente matemática para separação das componentes, resolvida por modelagem inversa e utilizando concentrações de GN mensuradas em laboratório, pode ser realizada a partir do método PR ou CE, cujas equações principais encontram-se abaixo:

$$\text{Método PR: } C_{iw}^{\text{PR}} = C_{iw}^{\text{eq}} \left(1 + AH_i \times e^{-F_{\text{PR}} \left(\frac{D_i}{D_{\text{Ne}}} \right)^\beta} \right),$$

Sendo os parâmetros de entrada: T, S, P, A e F_{PR} (Stute et al., 1995),

$$\text{Método CE: } C_{iw}^{CE} = C_{iw}^{eq} \frac{1 + AH_i}{1 + BH_i} = C_{iw}^{eq} \left(1 + \frac{(1 - F_{CE})AH_i}{(1 + F_{CE})AH_i} \right),$$

As condições de contorno relacionadas à modelagem podem ser alteradas para facilitar e melhorar a convergência no processo iterativo, da seguinte forma: (i) Inexistência da componente de ar; (ii) Incorporação da componente de C_{eA} e sem fracionamento específico; (iii) Incorporação da componente C_{eA} com possibilidade de fracionamento decorrente dos parâmetros de entrada.

O número de interações para a estimação dos erros também pode ser determinado pelo usuário. Existe um número mínimo de interações a partir do qual a modelagem adentra padrões de convergência. A modelagem envolvendo a seleção das condições de contorno e o fornecimento dos valores das variáveis de entrada pode ser realizado em forma individual, ou mesmo em série, para o caso de adoção das mesmas condições de contorno para um conjunto de amostras. A Figura 7 ilustra a tela de entrada do modelo e identifica as diferentes possibilidades de seleção das condições de contorno e variáveis. As concentrações de GN e seus erros analíticos são fornecidos pelo laboratório responsável pelas análises. A temperatura da água amostrada faz parte das medições físico-químicas realizadas *in-situ* no momento da coleta, assim como a condutividade elétrica, a partir da qual se determina a salinidade. Já a definição da altitude da suposta área de recarga implica na existência e aceitação de um modelo conceitual de fluxo regional que contemple linhas de fluxo associada às respectivas áreas recarga.

SEPARAÇÃO DE COMPONENTES

Através da modelagem usando o INOBLE 2.7 determina-se a TGN e a componente terrigênica do ^4He . De posse destes valores pode-se proceder com a separação de componentes atmosféricas e não atmosféricas. As etapas desta separação são as seguintes:

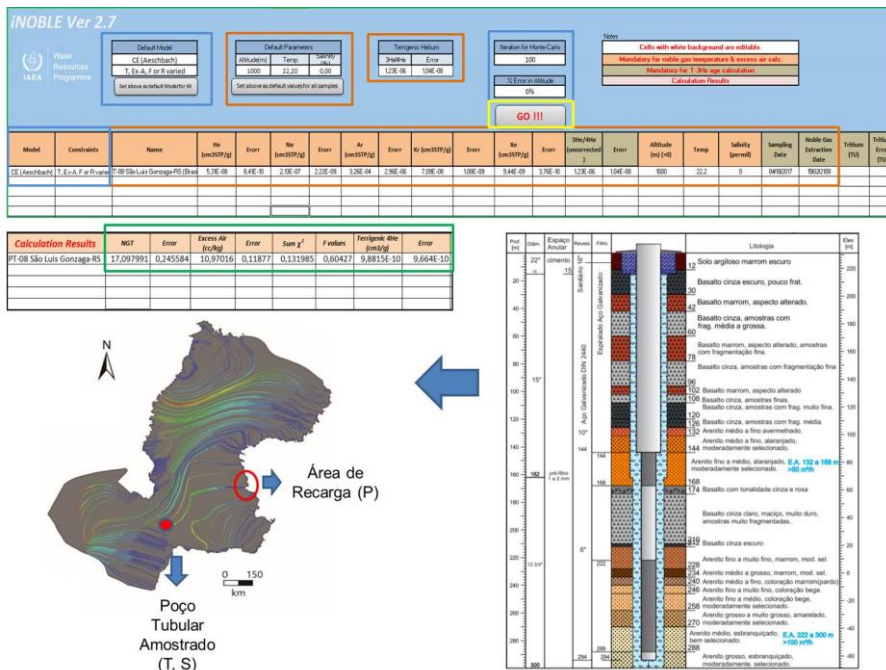


Figura 7. Telas de entrada e saída do INOBLE, 2.7 (planilhas na parte superior), associadas às informações obtidas a campo e laboratório. Configuração de linhas de fluxo extraídas de Gonçalves et al., 2020.

Etapa 1: Determinação das parcelas de equilíbrio atmosférico para cada GN com o apoio do aplicativo denominado de Solubility Component & Excess Air Component, desenvolvido em Excel (AIEA). Os dados de entrada são a TGN e a altitude média do local da respectiva recarga. A Figura 8 ilustra os gráficos obtidos para a situação de equilíbrio atmosférico e parcela de excesso de ar equivalente a 0 (amostra PL12 com altitude de recarga de 900m com TGN de 12,62 °C).

A introdução da parcela de excesso de ar estimada através do INOBLE 2.7 para cada amostra individual fornece a concentração atmosférica total = $(C_{iEq} + C_{eA})$. De posse da C_{iEq} obtida na etapa anterior, chega-se à parcela C_{eA} , (Figura 9). No caso da PL-12, o excesso de ar foi de 4,7 cm³ (ar)/1kg água. Importante salientar que o He não é utilizado na estimação da parcela de C_{eA} , já que uma importante parcela do mesmo é de origem radiogênica.

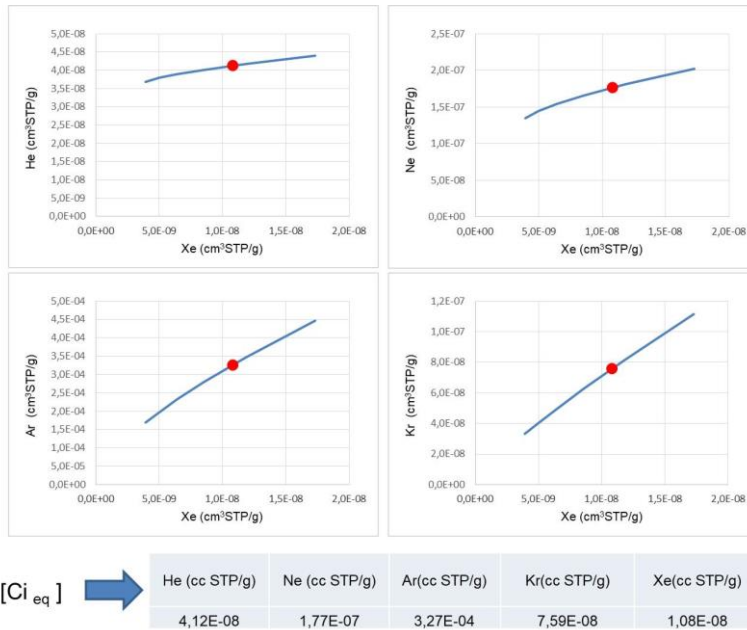


Figura 8. Cálculo demonstrativo da parcela de equilíbrio atmosférico para PL12.

$$C_{i \text{ atm}} = C_{i \text{ eq}} + C_{i \text{ ExcAr}}$$

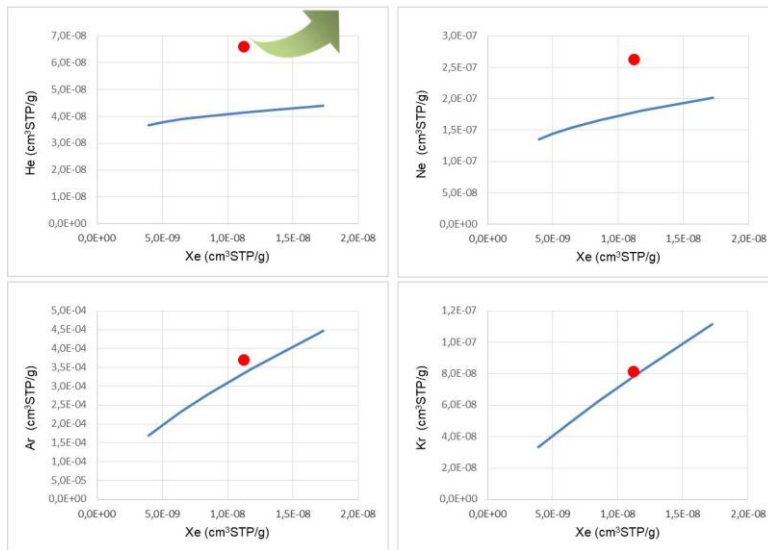


Figura 9. Cálculo da parcela atmosférica total e da parcela devido ao excesso de ar.

Ao final, as componentes atmosféricas de cada um dos GN podem ser estimadas, exceto no caso do He, conforme já discutido.

Etapa 2: A modelagem através do INOBLE 2.7 fornece o valor de ⁴He terrigênico. A parcela de He devido ao excesso de ar pode ser calculada a partir da Equação 18 abaixo.

$${}^4\text{He}_{\text{total}} = {}^4\text{He}_{\text{equilíbrio}} + {}^4\text{He}_{\text{excesso ar}} + {}^4\text{He}_{\text{terrigenico}},$$

RAZÃO ³He/⁴He

As concentrações de He são resultado da soma de diferentes parcelas com origens específicas. De acordo com Matsumoto et al. (2018) a contribuição das diferentes fontes de He pode ser quantificada através da resolução do sistema de mistura, sintetizada pelo sistema de equações abaixo

$$\left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{Medido}} = k \left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{Ar}} + l \left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{Manto}} + m \left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{Ar}}$$

$$\left(\frac{\text{Ne}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{Medido}} = k \left(\frac{\text{Ne}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{Ar}} + l \left(\frac{\text{Ne}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{Manto}} + m \left(\frac{\text{Ne}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{Ar}}$$

$$1 = k + l + m$$

Os parâmetros k, l e m denotam as frações de ar, manto e crosta das parcelas de ${}^4\text{He}$ respectivamente. As razões de ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ do ar, manto e crosta são conhecidas e correspondem a $1,38 \times 10^{-6}$, 1×10^{-6} e 2×10^{-8} respectivamente. As razões de Ne/He para o ar (em condições de equilíbrio com ar a 20°C), manto (Graham, 2002) e crosta (Yatsevich & Honda, 1997) correspondem a 4, 5×10^{-5} e 5×10^{-8} respectivamente. Uma vez substituídos os parâmetros conhecidos o sistema de equações pode ser resolvido a partir da Regra de Kramer, fornecendo finalmente as contribuições de cada um dos membros finais (*end member*). A partir do cálculo das concentrações parciais ${}^4\text{He}_{\text{ar}}$, ${}^4\text{He}_{\text{manto}}$ e ${}^4\text{He}_{\text{crosta}}$, através das razões definidas para ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}_{\text{ar}}$, ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}_{\text{manto}}$, ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}_{\text{crosta}}$, as concentrações parciais para ${}^3\text{He}$ podem ser estimadas. A definição destas componentes permite o desenvolvimento de gráficos triangulares de mistura.

DATAÇÃO USANDO O ${}^4\text{He}$ E ${}^{81}\text{Kr}$ - ${}^4\text{He}$

As concentrações de He podem ser usadas pra quantificar os tempos de residência, sempre que seja possível determinar taxas de acumulação do mesmo nas águas subterrâneas analisadas. Nesta pesquisa, esta quantificação pode ser realizada a partir de 3 métodos distintos:

Cálculo de taxas de acumulação *in-situ*

Adoção de taxas de acumulação correspondentes à produção *in-situ* a partir do decaimento do U e do Th presentes no arcabouço do SAG. A produção de He *in-situ* estimada nesta pesquisa leva em conta as concentrações de [U] e [Th] determinadas por Aggarwal et al. (2014), respectivamente de 0,6 e 1,7 ppm. Kimmelman et al. (1995) em estudo pioneiro usando GN no SAG determinou as concentrações de [U] e [Th] a duas profundidades (1744 e 1790m) em lascas do SAG em poço perfurado em Presidente

Prudente (SP) encontrando, respectivamente, 0,7 e 1,9 ppm e 0,7 e 1,6 ppm. Foi utilizado valor de $1,1 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{STPg}^{-1} \text{H}_2\text{O ano}^{-1}$.

Fluxos basais crustais continentais

Adoção de fluxos basais crustais continentais de larga escala acumulados durante o tempo geológico e estimados teoricamente a partir das concentrações de [U] e [Th] crustais e fluxos termais globais. Foram adotados os valores indicados em Aggarwal et al (2015) ($3,4 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{STP/cm}^2 \text{ano}^{-1}$).

Calibração de fluxo basal por modelagem

A Figura 10 ilustra o modelo conceitual utilizado por Torgersen & Ivey (1985), o qual também foi replicado por Castro et al. (2000) e Agarwall et al. (2015). A concentração de ^4He pode ser estimada em função da variável x (posição horizontal da água no aquífero) e z (posição da extração da água dentro do aquífero de espessura h), supondo uma contribuição basal (composta de um fluxo basal crustal (J_{He_0}) - F - que se converte em um fluxo efetivo - $F^*(\text{He})$ - à medida que atravessa o aquífero até a base do aquífero e uma produção *in-situ* - $J_{\text{He}}^{\text{in situ}}$ - devido ao decaimento do U e Th.

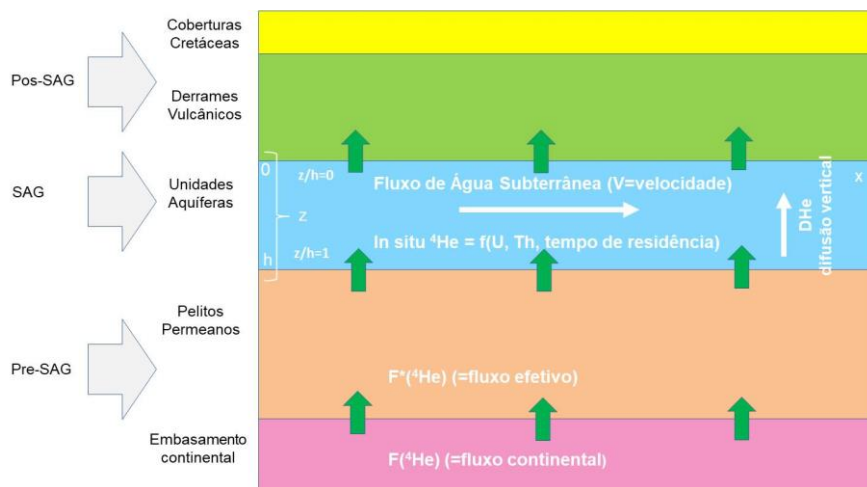


Figura 10. Configuração conceitual do modelo de Torgersen & Ivey (1985). Modificado de Aggarwal et al., 2015.

A Equação abaixo traduz o modelo conceitual. As premissas fundamentais para o uso desta equação são: (i) O fluxo crustal F é uniforme em toda a área considerada; (ii) O sistema adentra um estado de equilíbrio de fluxo e transporte, permitindo enunciar a seguinte equação com termos de advecção e dispersão:

$$V \frac{\partial [\text{He}]}{\partial x} = D_{\text{He}} \frac{\partial^2 [\text{He}]}{\partial z^2} + J_{\text{He}}^{\text{in situ}},$$

Mediante as condições de contorno baixo, a Equação 20 pode ser resolvida e gera a expressão matemática final: $[^4\text{He}]_{\text{inicial}} = 0$ para todo e qualquer z , $[^4\text{He}]_{0,z} = 0$;

Fluxo de ^4He para fora do aquífero através do seu topo = 0; $\frac{\partial [^4\text{He}]}{\partial z} \Big|_{x,0} = 0$;

Fluxo de ^4He para dentro do aquífero pela base com $z=h$ é constante, $D_{\text{He}} \frac{\partial [^4\text{He}]}{\partial z} \Big|_{x,h} = F^*$

$$^4\text{He}_{x,z} = \left(\frac{J_{\text{He}}^{\text{in situ}}}{V} \right) x + \left(\frac{F^*(\text{He})}{V\Phi} \right) \left[\frac{x}{h} + \left(\frac{h^V}{D_{\text{He}}} \right) x \left\{ \frac{3z^2 - h^2}{6h^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-1^n}{n^2} e^{-(D_{\text{He}} n^2 \pi^2 x / h^2 V)} \cos \frac{n\pi z}{h} \right\} \right],$$

Onde, $J_{\text{He}}^{\text{in situ}}$ = produção de ^4He in situ a partir da matriz aquífera ($\text{cm}^3 \text{STPg}^{-1} \text{ano}^{-1}$) usando concentrações de [U] e [Th]; V = Velocidade de fluxo horizontal advectiva (m/ano); x = Distância até a área de recarga do aquífero (m); h = espessura do aquífero (m); z = profundidade da amostragem de água em relação à espessura total (m); Φ = porosidade do aquífero (%); D_{He} = coeficiente hidrodinâmico de dispersão transversal (que inclui tanto a dispersão vertical expressa como função da dispersividade e a difusão expressa pelo coeficiente de difusão vertical do meio poroso), sendo uma constante de grandeza (m^2/s); $F^*(\text{He})$ = Fluxo efetivo de He para dentro do aquífero ($\text{cm}^3 \text{STPcm}^{-2}\text{ano}^{-1}$). A calibração de fluxo basal e difusão vertical para a solução analítica do modelo de Torgersen & Ivey (1985) baseou-se na otimização dos resultados a partir da comparação com idades ^{81}Kr conhecidas para amostras SAG e minimização dos erros. Estes procedimentos de otimização foram os mesmos adotados por Aggarwal et al. (2015).

MÉTODOS DE DATAÇÃO COMPLEMENTARES

Cronômetro ^3H - ^3He (Tritogênico)

O ^3He gerado pelo decaimento do ^3H atmosférico (denominado de ^3H tritogênico – $^3\text{Htrit}$) é usado de forma quantitativa para datar águas subterrâneas juvenis com tempos de residência de até 50 anos. Tão logo a parcela de água em questão não mais realiza trocas gasosas com o ar atmosférico, o decaimento de ^3H é correspondido com o consequente aumento da concentração do $^3\text{Htrit}$. A razão $^3\text{Htrit}/^3\text{H}$ aumenta com o tempo e a idade derivada pode ser obtida através da lei de decaimento (Tolstikhin & Kamenskiy 1969). A constante de decaimento do ^3H é $\lambda_{1/2} = 12,32$ anos (Lucas & Unterweger, 2000). O ^3H é apresentado através da unidade TU (Unidades de Trítio), sendo que $1\text{TU} = 3\text{H}/1\text{H} = 10^{-18}$. As principais referências deste método são Tolstikhin & Kamenskiy (1969); Schlosser et al. (1988, 1989); Solomon et al. (1993); Szabo et al. (1996); Cook & Solomon (1997); Stute et al. (1997); Aeschbach-Hertig et al. (1998); Shapiro et al. (1998, 1999); Beyerle et al. (1999); Holocher et al. (2001).

Datação usando o ^{85}Kr

O nuclídeo de ^{85}Kr é formado durante fissão em reatores nucleares e liberado para a atmosfera pelo reprocessamento de barras de combustível nuclear usadas (Lu et al., 2014). A razão atmosférica $^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$ é $\sim 2 \times 10^{-11}$. Devido a sua meia vida curta (10,8 anos), sua distribuição espacial da na atmosfera não é considerada uniforme (como no caso do ^{39}Ar e ^{81}Kr). O ^{85}Kr é muito útil na datação de águas juvenis de 1 a 40 anos (Smethie Jr. et al., 1992; Althaus et al., 2009; Momoshima et al., 2011). Atualmente, as concentrações de ^{85}Kr podem ser medidas através do método de contadores ultrasensíveis (LLC) e ATTA (Jiang et al., 2012; Yang et al., 2013).

Datação usando o ^{39}Ar

O ^{39}Ar possui origem cosmogênica e sua razão atmosférica ($^{39}\text{Ar}/\text{Ar}$) é de 8×10^{-16} (Loosli, 1983). Os estudos apontam para produção subsuperficial importante, fator que precisa ser avaliado no seu uso para fins de datação, especialmente em sistemas geotermiais e aquíferos fraturados em formados por rochas graníticas (Lehmann et al., 1993; Mei et al., 2010). O ^{39}Ar preenche o intervalo de estimacão de idade entre o ^{85}Kr , o $^3\text{H}/^3\text{He}$ e o ^{14}C , tornando-o traçador muito apto para processos ambientais de poucos milhares de anos (Loosli & Oeschger, 1968; Lehmann & Purtschert, 1997). Sua meia vida é de 269 anos. Tanto as técnicas LLC e ATTA são aptas para estimar suas concentrações sendo que a última requer volumes amostrais menores (Jiang et al., 2011).

Listagem dos poços tubulares inspecionados a campo, suas coordenadas, os respectivos sistemas aquíferos captados e o tipo de amostragem realizada.

Campanha	Código	Município	UF	Latitude	Longitude	Aquífero	Data de Amostragem	FQ	HQ	IE	GN	Kr
AIEA/LEBAC (2010-2013)	PL1	Batatais	SP	-20,892944	-47,591111	SAG C	19/04/2010	•	•	•		
	PL5	Presidente Prudente	SP	-22,125083	-51,401639	SAG C	21/04/2010	•	•	•		
	PL7	Presidente Epitácio	SP	-21,759139	-52,101472	SAG C	21/04/2010	•	•	•		
	PL9	Olímpia	SP	-20,719361	-48,917917	SAG C	22/04/2010	•	•	•		
	PL10	Orlândia	SP	-20,715000	-47,880000	SAG C	23/04/2010	•	•	•		
	PL11	Orlândia	SP	-20,722000	-47,856000	SASG	23/04/2010	•	•	•		
	PL12	Altinópolis	SP	-21,033750	-47,384389	SAG NF	10/08/2010	•	•	•	•	
	PL13	Serra Azul	SP	-21,309056	-47,562583	SAG NF	10/08/2010	•	•	•		
	PL14	Jaboticabal	SP	-21,266278	-48,316194	SAG C	10/08/2010	•	•	•	•	•
	PL15	São José do Rio Preto	SP	-20,766028	-49,392944	SAG C	11/08/2010	•	•	•	•	•
	PL16	Valparaíso	SP	-21,329528	-50,955167	SAG C	12/08/2010	•	•	•	•	•
	PL17	Buritama	SP	-21,108611	-50,223917	SAG C	13/08/2010	•	•	•	•	•
	PL18	Bebedouro	SP	-20,945111	-48,499667	SAG C	25/08/2010	•	•	•	•	•
	PL20	Pederneiras	SP	-22,346111	-48,776666	SAG C	24/05/2011	•	•	•	•	
	PL21	Agudos	SP	-22,471639	-48,980139	SAG C	24/05/2011	•	•	•	•	
	PL22	Matão	SP	-21,615167	-48,353556	SAG C	25/05/2011	•	•	•	•	
	PL23	Guariba	SP	-21,357083	-48,230500	SAG C	25/05/2011	•	•	•	•	
	PL24	São Joaquim da Barra	SP	-20,593306	-48,230500	SAG C	12/08/2010	•	•	•	•	
	PL25	Pitangueiras	SP	-21,014250	-47,865083	SAG C	13/08/2010	•	•	•	•	
	PL26	Monte Alto	SP	-21,253444	-48,492528	SAG C	25/08/2010	•	•	•	•	
	PL27	Jaú	SP	-22,309740	-48,578890	SAG C	24/05/2011	•	•	•	•	
	PL28	Avaré	SP	-23,094778	-48,928056	SAG C	21/02/2011	•	•	•		
	PL29	Águas de Santa Bárbara	SP	-22,878806	-49,241944	SAG C	21/02/2011	•	•	•		
	PL30	Bernardino de Campos	SP	-23,010889	-49,483861	SAG C	23/02/2011	•	•	•		
	PL31	Ourinhos	SP	-22,980944	-49,866833	SAG C	24/02/2011	•	•	•		
	PL32	Lençóis Paulista	SP	-22,603972	-48,803944	SAG C	25/02/2011	•	•	•		
	PL33	Lins	SP	-21,683860	-49,750450	SAG C	12/11/2012	•	•	•	•	•
	PL34	Marília	SP	-22,199950	-49,948520	SAG C	13/11/2012	•	•	•	•	•
	PL35	Cornélio Procópio	PR	-23,181970	-50,635730	SAG C	14/11/2012	•	•	•	•	•
	PL36	Maringá	PR	-23,309240	-51,891510	Pre-SAG/SAG	15/11/2012	•	•	•	•	•

	PL37	Londrina	PR	-23,248520	-51,110180	SAG C	16/11/2012	•	•	•	•	•
CA#1	PT1	Santana	RS	-30,897700	-55,525900	SAG NC	8/12/2015	•	•			
	PT2	Quaraí	RS	-30,383700	-56,430000	SAG C(S)	8/12/2015	•	•	•		
	PT3	Alegrete	RS	-29,802400	-55,802000	SAG C	8/12/2015	•	•	•		
	PT4	Uruguaiana#1	RS	-29,761300	-56,999900	SAG C	9/12/2015	•	•	•	•	
	PT5	Uruguaiana#2 (BS)	RS	-29,540900	-56,806100	SAG C	9/12/2015	•	•	•		
	PT6	São Borja	RS	-28,682700	-55,918900	SAG C	9/12/2015	•	•	•	•	
	PT7	Santiago	RS	-29,206900	-54,885400	SAG C	10/12/2015	•	•	•	•	
	PT8	São Luiz Gonzaga	RS	-28,383600	-54,943600	SAG C	10/12/2015	•	•	•	•	
	PT9	Santa Rosa	RS	-27,861900	-54,492700	Pre-SAG/SAG	10/12/2015	•	•	•	•	
	PT10	Iraí#1	RS	-27,203000	-53,253500	SAG C(s)	11/12/2015	•	•	•	•	
	PT11	Iraí#2	RS	-27,303000	-53,353500	SAG C(s)	12/12/2015	•		•	•	
CA#2	PT12	Pereira Barreto	SP	-20,627839	-51,098007	SAG C	2017/08/10	•	•	•	•	
	PT13	Aparecida do Taboado	MS	-20,085234	-51,106085	SAG C(s)	2017/08/10	•	•	•	•	
	PT14	Paranaíba	MS	-19,699206	-51,170807	SAG C(s)	2017/08/11	•	•	•		
	PT15	Cassilândia	MS	-19,122845	-51,733960	SAG C(s)	2017/08/11	•	•	•		
	PT16	Inocência	MS	-19,733133	-51,927823	SAG C	2017/08/11	•	•	•	•	
	PT17	Campo Grande#1	MS	-20,421364	-54,647231	SAG C	2017/08/12	•	•	•		
	PT18	Campo Grande#2	MS	-20,419204	-54,640482	SAG C	2017/08/12	•	•	•	•	
	PT19	Campo Grande#3	MS	-20,519369	-54,609484	SAG C	2017/08/12	•	•	•		
	PT20	Campo Grande#4	MS	-20,557254	-54,570814	SAG C	2017/08/12	•	•	•	•	
	PT21	Campo Grande#5	MS	-20,416861	-54,562785	SAG C	2017/08/12	•	•	•		
	PT22	Jaguari	MS	-20,063029	-54,451957	SAG C	2017/08/13	•	•	•		
	PT23	São Gabriel do Oeste#1	MS	-19,400795	-54,576015	SAG C	2017/08/13	•	•	•		
	PT24	São Gabriel do Oeste#2	MS	-19,384249	-54,579585	SAG C(s)	2017/08/13	•	•	•		
	PT25	São Gabriel do Oeste#3	MS	-19,560378	-54,486097	SAG C	2017/08/13	•	•	•		
	PT26	São Gabriel do Oeste#4	MS	-19,554297	-54,485885	SAG C	2017/08/13	•	•	•		
	PT27	Sidrolândia	MS	-20,930237	-54,967044	SAG C	2017/08/14	•	•	•	•	
	PT28	Maracaju	MS	-21,598766	-55,160184	SAG C	2017/08/14	•	•	•		
	PT29	Ponta Porã#1	MS	-22,561442	-55,691925	SAG C	2017/08/15	•	•	•	•	
	PT30	Ponta Porã#2	MS	-22,487512	-55,740530	SAG C	2017/08/15	•	•	•		
	PT31	Amambaí#1	MS	-23,098704	-55,228416	SAG C	2017/08/15	•	•	•		
PT32	Amambaí#2	MS	-23,107674	-55,213513	SAG C	2017/08/15	•	•	•			

	PT33	Dourados#1	MS	-22,219878	-54,813821	SAG C	2017/08/16	•	•	•		
	PT34	Dourados#2	MS	-22,201167	-54,775112	SAG C	2017/08/16	•	•	•	•	
	PT35	Dourados#3	MS	-22,212906	-54,845582	SAG C	2017/08/16	•	•	•	•	
	PT36	Itaporã	MS	-21,976171	-54,675144	SAG C	2017/08/16	•	•	•		
	PT37	Douradina	MS	-22,042314	-54,610720	SAG C	2017/08/16	•	•	•		
	PT38	Rio Brilhante	MS	-21,727025	-54,506223	SAG C	2017/08/16	•	•	•	•	
CA#3	PT39	Taquaritinga	SP	-21,397542	-48,503439	SAG C	2017/10/04	•		•	•	
	PT40	Novo Horizonte#1	SP	-21,464370	-49,227439	SAG C	2017/10/05	•		•	•	
	PT41	Novo Horizonte#2	SP	-21,474544	-49,213458	SASG	2017/10/06	•			•	
	PT42	Zacarias	SP	-21,460856	-49,217769	SASG	2017/10/06	•			•	
	PT43	Fernandópolis	SP	-20,265608	-50,235386	Pre-SAG/SAG	2017/10/06	•	•	•	•	
	PT44	Votuporanga	SP	-20,436150	-49,969969	Pre-SAG/SAG	2017/10/07	•	•	•	•	
	PT45	Jales	SP	-20,286481	-50,555869	Pre-SAG/SAG	2017/10/08	•	•	•	•	
	PT46	Auriflana	SP	-20,690428	-50,550508	Pre-SAG/SAG	2017/10/09	•	•	•	•	
	PT47	Araçatuba	SP	-21,173823	-50,430808	Pre-SAG/SAG	2017/10/10	•	•	•	•	
	PT48	Buritama	SP	-21,051801	-50,108763	SASG	2017/10/11	•	•	•	•	
CA#4	PT49	Cambará#1	PR	-23,041911	-50,070061	SAG C	2018/10/16	•	•	•		
	PT50	Cambará#2	PR	-23,054553	-50,063200	SAG C(s)	2018/10/18	•	•	•		
	PT51	Jacarezinho	PR	-23,139114	-50,011192	SAG C	2018/10/18	•	•	•	•	
	PT52	Santo Antônio da Platina	PR	-23,243519	-50,101697	SAG C	2018/10/19	•	•	•	•	
	PT53	Santa Amélia	PR	-23,269150	-50,423956	SAG C	2018/10/20	•	•	•		
	PT54	São Sebastião da Amoreira	PR	-23,458589	-50,767283	SAG C	2018/10/21	•	•	•	•	
	PT55	Assaí	PR	-23,383261	-50,838419	SAG C	2018/10/22	•	•	•	•	
	PT56	Mauá da Serra	PR	-23,899269	-51,220592	SAG C	2018/10/23	•	•	•	•	
	PT57	Faxinal	PR	-23,982694	-51,322292	SAG C	2018/10/16	•	•	•	•	
	PT58	Jardim Alegre	PR	-24,193664	-51,691789	Pre-SAG/SAG	2018/10/17	•	•	•	•	
	PT59	Lidianópolis	PR	-24,109397	-51,648867	SAG C	2018/10/18	•	•	•	•	
	PT60	São João do Ivaí	PR	-23,983133	-51,789164	SAG C	2018/10/20	•	•	•	•	
	PT61	São Pedro do Ivaí	PR	-23,859483	-51,886706	SAG C	2018/10/21	•	•	•		
	PT62	Eritama#1	PR	-24,283219	-52,097050	Pre-SAG/SAG	2018/10/23	•	•	•	•	
	PT63	Eritama#2	PR	-24,287992	-52,097789	SASG(s)	2018/10/17	•	•	•	•	
	PT64	Foz do Iguaçu#1	PR	-25,512417	-54,547525	Pre-SAG/SAG	2018/10/18	•	•	•		
	PT65	Pato Bragado#1	PR	-24,651361	-54,243583	SASG	2018/10/20	•	•	•		

	PT66	Pato Bragado#2	PR	-24,588217	-54,218592	SASG	2018/10/21	•	•	•		
	PT67	Entre Rios#1	PR	-24,694666	-54,237441	SASG	2018/10/21	•	•	•		
	PT68	Entre Rios#2	PR	-24,735781	-54,221839	SASG	2018/10/22	•	•	•		
	PT69	Entre Rios#3	PR	-24,744793	-54,178159	SASG	2018/10/22	•	•	•		
	PT70	Missal	PR	-25,089823	-54,252351	SASG	2018/10/22	•	•	•		
	PT71	Foz do Iguaçu#2	PR	-25,567436	-54,554683	Pre-SAG/SAG	2018/10/23	•	•	•	•	
	PT72	Foz do Iguaçu#3	PR	-25,565439	-54,556544	Pre-SAG/SAG	2018/10/17	•	•	•	•	
CA#5	PT73	Nova Petrópolis#1	RS	-29,404413	-51,036438	Pre-SAG/SAG	2019/03/15	•	•	•	•	
	PT74	Nova Petrópolis#2	RS	-29,355957	-51,094455	SAG C	2019/03/15	•	•	•	•	
	PT75	Lagoa Vermelha	RS	-28,254166	-51,492453	SAG C(s)	2019/03/15	•	•	•	•	
	PT76	Alto da Boa Vista	SC	-27,429612	-51,904320	SAG C	2019/03/16	•	•	•	•	
	PT77	Seara	SC	-27,141511	-52,308020	SAG C	2019/03/17	•	•	•	•	
	PT78	Peritiba	SC	-27,368868	-51,898152	SAG C	2019/03/18	•	•	•	•	
	PT79	Piratuba	SC	-27,426542	-51,783457	SAG C(s)	2019/03/18	•	•	•		
	PT80	Treze Tilias#1	SC	-26,975382	-51,463217	SAG C	2019/03/18	•	•	•	•	
	PT81	Treze Tilias#2	SC	-26,970922	-51,459061	SAG C	2019/03/18	•	•	•	•	
	PT82	São Lourenço do Oeste	SC	-26,400353	-52,896385	SAG C	2019/03/19	•	•	•	•	
	PT83	Francisco Beltrão	PR	-26,081546	-53,281055	SAG C	2019/03/19	•	•	•	•	
	PT84	São Miguel do Oeste	SC	-26,688311	-53,544782	SAG C	2019/03/20	•	•	•		
	PT85	São João do Oeste	SC	-27,098672	-53,591829	Pre-SAG/SAG	2019/03/20	•	•	•	•	
	PT86	Palmitos#1	SC	-27,156184	-53,077012	SASG	2019/03/20	•	•	•	•	
	PT87	Palmitos#2	SC	-27,157798	-53,078097	SASG(s)	2019/03/21	•	•	•	•	
	PT88	São Carlos#1	SC	-27,076973	-53,051020	SAG C(s)	2019/03/21	•	•	•	•	
	PT89	São Carlos#2	SC	-27,078878	-53,053278	SASG(s)	2019/03/21	•	•	•	•	
PT90	Águas de Chapecó#1	SC	-27,079810	-52,988696	SASG	2019/03/22	•	•	•	•		
PT91	Águas de Chapecó#2	SC	-27,079810	-52,988696	SASG(s)	2019/03/23	•	•	•			
PT92	Ijuí	RS	-28,420821	-53,912967	Pre-SAG/SAG	2019/03/22	•	•	•	•		
PT93	Ribas do Rio Pardo	MS	-20,428246	-53,779076	SAG C(s)	2019/08/15	•		•	•		

Observação: SAG C(s): Sistema Aquífero Guarani Confinado (surgente), SASG(s): Sistema Aquífero Serra Geral (surgente); SAG NF: Sistema Aquífero Guarani Não Confinado; Pre-SAG/SAG: Provável mistura de águas das unidades Permianas e Sistema Aquífero Guarani Confinado; Análise Físico-química (parâmetros de campo); HQ: Análise Hidroquímica; IE: Análise de Isótopos Estáveis; GN: Análise de Gases Nobres; Kr: Análise para Isótopos de Kr.

CONTRIBUIÇÃO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DA ÁGUA (H E O) NO CONHECIMENTO DOS AQUÍFEROS BRASILEIROS: ESTADO DA ARTE E PERSPECTIVAS FUTURAS

Didier GASTMANS

Lia Nogueira GARPELLI

Vinícius dos SANTOS

Camila de LIMA

Carolina Stager QUAGGIO

Lucas Vituri SANTAROSA

Roberto Eduardo KIRCHHEIM

ABSTRACT

Groundwater supplies circa 50% of all Brazilian municipalities, and its increasing use results from the combination of (i) climatic conditions, as the high precipitation rates lead to important water surpluses, providing conditions to the recharge of aquifers, and (ii) the hydrogeological framework, consisting of a variety of aquifers (porous, fractured and karst) encompassed by different geological and structural provinces. Due to the importance of groundwater to Brazil, H and O stable isotopes have been regularly used in hydrogeological studies since the 1970's, with an increase in the application of stable isotope methods at the beginning of the

21st century. This increase is associated with the establishment of numerous research groups in hydrogeology and the development of analytical techniques that enabled the optimization of the analyses. In this sense, we present a review of the application of H and O stable isotopes to the hydrogeological study of Brazilian aquifers, based on a critical reading of the available scientific literature. This paper is divided into five chapters. Initially, the theoretical foundations for the application of stable H and O isotopes in hydrological studies are presented, followed by a review of the knowledge about the rainwater isotopic composition and climatic controls. Then, the state-of-the-art of the application of stable isotopes in Brazil is complemented with the lessons learned and the opportunities revealed for the application of the methods in hydrogeological studies. This review attested the good coverage of rain water data and corresponding isotopic composition, allowing considerations at the regional scale, despite the time lag that occurred due to the interruption of the meteorological observations in the 1980's. Regarding groundwater isotopic composition, the major variations were observed in regional aquifers, especially in confined portions, such as the aquifers of the Paraná Basin and of the Amazon Basin, reflecting past recharge conditions extending for long periods of time. The relationships between isotopic composition and regional climatic aspects and geographic localization are also reflected in the groundwater isotopic composition. Despite the growing number of studies using stable H and O isotopes, especially involving the most important sedimentary aquifers, there are still challenges those open new possibilities of study. There is a gap in knowledge regarding a holistic view about the water movement along the hydrological cycle, based on the understanding of the correlation between large-scale climatic phenomena and groundwater recharge, as well as the application of multi-isotopic tracer methods (involving noble gases and radioactive isotopes, for example), in order to determine groundwater residence times and water mixing, in addition to studies aiming at the understanding of groundwater- surface water interactions.

Keywords: Groundwater; Water stable isotopes; Aquifers; Brazil.

As águas subterrâneas representam o principal reservatório global de água doce, armazenando cerca de 97% de toda a água (em estado líquido)

doce disponível, utilizada no abastecimento público, como insumo na produção de alimentos e bens industriais, mas que deve ser vista como um bem a ser preservado em função dos serviços ecossistêmicos prestados, como a manutenção dos volumes de água em rios e lagos, essenciais à susten-

tação dos ambientes aquáticos (SHIKLOMANOV 2000, GORELICK & ZHENG 2015, ABBOTT *et al.* 2019).

Diante de um cenário em que as mudanças climáticas têm acelerado a busca por fontes subterrâneas para o abastecimento, essa pressão sobre os reservatórios tem levado a sua depleção em diversas partes do globo, tratando-se de uma questão relevante na gestão dos recursos hídricos (AESCHBACH-HERTIG & GLEESON 2012, TAYLOR *et al.* 2012, CROSBIE *et al.* 2013, FAMIGLIETTI 2014, EZAKI *et al.* 2020).

Estima-se que mais de 2,5 milhões de poços extraíam o equivalente a cerca de $600 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, abastecendo (parcial ou totalmente) cerca de 52% de todos os municípios do território brasileiro (HIRATA *et al.* 2019). Apesar da importância das águas subterrâneas para o abastecimento da população brasileira, ainda existe grande desconhecimento em relação a aspectos relevantes relacionados com a sustentabilidade do recurso (recarga, tempo de residência e taxas de renovação) e a sua proteção, para os quais isótopos estáveis de H e O podem trazer valiosas contribuições.

Isótopos estáveis naturais dos elementos constituintes da água (H e O) vêm sendo empregados de maneira regular em estudos hidrogeológicos no Brasil desde a década de 1970, pois constituem excelentes traçadores das transformações físicas sofridas pela água ao longo do ciclo hidrológico. Assim, fornecem informações importantes em relação à história de sua movimentação, o que reforça a sua utilidade como informação auxiliar na interpretação dos controles climáticos exercidos na precipitação e suas relações com a recarga das águas subterrâneas (COPLIN *et al.* 2000), especialmente devido a extensão temporal e espacial limitada da rede de monitoramento hidroclimático ao redor do globo (AGGARWAL *et al.* 2012).

Sua utilização sistemática em estudos hidrogeológicos e climáticos inicia-se a partir da criação da Rede Global de Isótopos na Precipitação (*Global Network of Isotopes in Precipitation* - GNIP) no ano de 1958, pela Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency* - IAEA), em cooperação com a Organização Meteorológica Mundial (*World Meteorological Organization* - WMO). A GNIP tinha como objetivo inicial o monitoramento das concentrações de trítio na atmosfera, produzido pelos testes nucleares conduzidos à época. Posteriormente, iniciou-se a análise das variações espaço-temporais da composição isotópica de O e H na precipitação.

Atualmente, com o advento da técnica da Espectrometria de Absorção Laser (*Laser Absorption Spectroscopy*), a capacidade de determinação de um número maior de amostras faz com que novas fronteiras se abram para a utilização de isótopos estáveis em estudos hidrológicos e climáticos (WASSENAAR *et al.* 2014).

A possibilidade de se compreender a movimentação da água nos aquíferos com a utilização de isótopos da água, complementa informações hidrogeológicas que podem ser inferidas a partir de observações “físicas”, como a piezometria, geofísica ou de concentração de elementos dissolvidos na água, sendo todas as técnicas aplicadas de maneira combinada (JASECHKO 2019). Além disso, o fato de a água possuir uma “assinatura isotópica” única, associada aos processos de fracionamento, que são dependentes da temperatura e consequentemente das variações climáticas, constitui um elo importante na compreensão dos processos de recarga a partir de uma visão mais sistêmica e global do ciclo hidrológico e suas relações com o clima.

Os primeiros estudos envolvendo a utilização de isótopos da água em território brasileiro foram realizados entre o final da década de 1960 e início da década de 1970, com forte apoio da IAEA. Os principais objetivos foram compreender os processos de salinização de águas no semiárido nordestino, o papel da evapotranspiração exercido pela floresta Amazônica na composição isotópica da precipitação e nas águas subterrâneas do Aquífero Botucatu, nome dado à época para o Sistema Aquífero Guarani (SILVEIRA & SILVA Jr. 2002).

Com a popularização do uso de isótopos estáveis e o estabelecimento de inúmeros grupos de pesquisa em hidrogeologia no território brasileiro, é importante uma avaliação do atual estágio do conhecimento dos aquíferos brasileiros e das informações trazidas à luz por esses grupos, uma vez que a revisão feita por SILVEIRA & SILVA Jr. (2002) mostrou um cenário em que os estudos ainda eram incipientes. Nesse sentido, o objetivo principal do presente trabalho é o de apresentar um panorama da aplicação de isótopos estáveis de H e O e qual a contribuição dada ao conhecimento hidrogeológico em território brasileiro, a partir de uma leitura crítica da bibliografia disponível (dissertações, teses, artigos científicos), possibilitando uma avaliação dos avanços obtidos, bem como a identificação de lacunas do conhecimento a serem preenchidas por pesquisas futuras.

Com vista a apresentar esse panorama, o presente artigo está subdividido em quatro capítulos

gerais, além do presente capítulo de Introdução, a saber: no capítulo 2 são revisitados os conceitos gerais da aplicação de isótopos estáveis de H e O em estudos hidrológicos, mostrando os princípios básicos que norteiam a sua aplicação em estudos relacionadas à precipitação, bem como os fundamentos para a compreensão de processos relacionados à origem e movimentação da água subterrânea; no capítulo 3, uma revisão do conhecimento sobre a variação espaço-temporal da composição isotópica da precipitação no território brasileiro e suas relações com as principais figuras que controlam o clima no Brasil; no capítulo 4 é apresentado o panorama do estado da arte da aplicação de isótopos estáveis em estudos dos aquíferos, nos principais compartimentos hidrogeológicos do território brasileiro; no capítulo 5 (final) são analisadas as oportunidades de novos estudos com base em lacunas do conhecimento observadas ao longo dessa extensiva revisão bibliográfica, bem como as principais conclusões e aprendizados ao longo dessa caminhada do conhecimento, percorrida pelos geocientistas brasileiros em busca do conhecimento da movimentação da água subterrânea e suas conexões com a chuva e com as águas superficiais no território nacional.

2 BASES CONCEITUAIS PARA A APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE H E O EM ESTUDOS HIDROGEOLÓGICOS

Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico com igual número de prótons, porém com distintos número de nêutrons em seu núcleo, resultando em massas atômicas diferentes. São divididos em duas categorias: estáveis e os instáveis (ou radioativos). Esses últimos apresentam excesso de energia em seu núcleo, emitem partículas e se transformam em outros átomos, que podem ser estáveis ou não, em um processo denominado decaimento radioativo. Isótopos estáveis são caracterizados pela regra da simetria, que estabelece que em átomos de pequeno peso atômico a relação entre o número de prótons e nêutrons é próxima a 1, podendo chegar a 1,5 em átomos mais pesados (HOEFS 2009).

Os isótopos estáveis de O e H, por constituírem a molécula da água, vêm sendo amplamente utilizados para a compreensão da sua movimentação ao longo do ciclo hidrológico, pois durante as mudanças de fase da água ocorrem variações em suas abundâncias relativas, originando moléculas de água distintas, denominadas de isotopólogos (Figura 1) (CLARK & FRITZ 1997, MOOK 2000).

As medidas das quantidades dos isótopos ambientais não são absolutas, mas sim representam a razão entre o isótopo menos abundante (pesado) e o mais abundante (leve) e sua notação está baseada na comparação das variações nas razões entre os isótopos em relação a um padrão. Utiliza-se para tanto a notação δ , expressa em partes por mil (‰), comparado ao padrão denominado *Vienna Standard Mean Ocean Water* - VSMOW (MOOK 2000) (Equação 1). Assim, valores positivos de δ indicam razões isotópicas que excedem o VSMOW, e valores negativos de δ razões inferiores ao VSMOW, utilizando-se em termos relativos que águas com maior conteúdo em isótopos pesados são águas enriquecidas, e aquelas com maior conteúdo em isótopos leves de empobrecidas (CLARK & FRITZ 1997, JASECHKO 2019).

$$\delta^{18}O \text{ ou } \delta^2H = \left(\frac{\frac{^{18}O \text{ (ou } ^2H)}{^{16}O \text{ (ou } ^1H)}_{amostra} - \frac{^{18}O \text{ (ou } ^2H)}{^{16}O \text{ (ou } ^1H)}_{padrão}}{\frac{^{18}O \text{ (ou } ^2H)}{^{16}O \text{ (ou } ^1H)}_{padrão}} \right) \times 1000(\text{‰})$$

Eq. 1

As variações espaciais e temporais nas razões isotópicas das moléculas de água, ao longo do ciclo hidrológico, estão associadas a um processo físico-químico denominado 'fracionamento isotópico', definido como o particionamento de isótopos quando submetidos a mudanças de fase (UREY 1947, DANSGAARD 1964, CLARK & FRITZ 1997, MOOK 2000).

Há três tipos de fracionamento dependentes da massa (MOOK 2000): (i) fracionamento isotópico de equilíbrio, relacionado a preferências que distintas substâncias têm para dado isótopo, por exemplo, para os mais pesados que tendem a permanecer mais na forma líquida do que como vapor (YOSHIMURA 2015, JASECHKO 2019); (ii) fracionamento cinético (ou de não-equilíbrio), que ocorre devido às diferentes taxas de reação entre as moléculas (JASECHKO 2019), geralmente durante processos de evaporação em ambiente insaturado (CRAIG & GORDON 1965), e em processos de condensação em ambiente supersaturado (JOUZEL & MERLIVAT 1984) e; (iii) fracionamento por difusão molecular, devido às diferentes mobilidades das espécies isotópicas da água (MOOK 2000).

De modo geral, o fracionamento sob condições de equilíbrio está relacionado a processos de condensação (formação de nuvens, gotículas de gelo e chuva), enquanto o fracionamento cinético está relacionado aos processos de evaporação (do solo, na interface de corpos d'água e ar não saturado, durante a queda das gotas de chu-

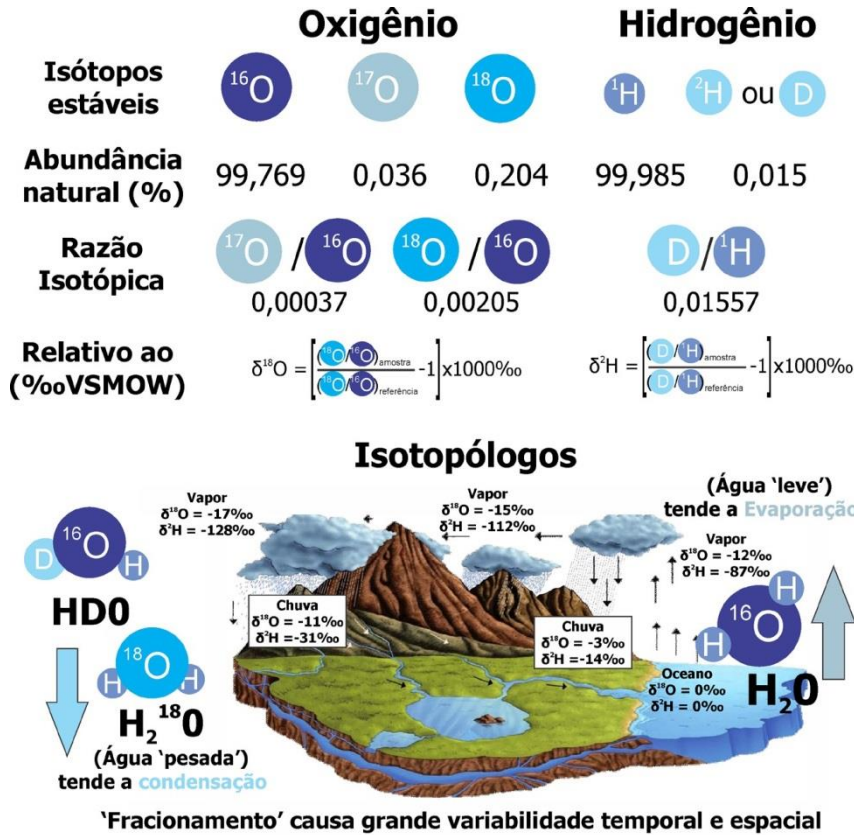


FIGURA 1 – Isótopos estáveis da água no ciclo hidrológico. Na parte superior da figura são apresentados os isótopos estáveis de H e O, com suas abundâncias naturais e as razões associadas a essa abundância natural (Fonte dos dados isotópicos: MOOK 2000). Na porção inferior, o comportamento dos isotopólogos frente aos processos de mudança de fases da água e seus reflexos na variabilidade temporal e espacial dos isótopos (Ilustração modificada de YOSHIMURA 2015).

va) (DANSGAARD 1964, MULLER *et al.* 2015, JASECHKO 2019).

A dependência da temperatura no processo de fracionamento, associado aos diferentes comportamentos dos isótopos frente ao tipo de fracionamento, cinético ou em equilíbrio, produz uma grande variabilidade espacial e temporal das assinaturas isotópicas, permitindo a compreensão quantitativa e de modelagem de processos dinâmicos no ciclo da água, abrangendo os diferentes reservatórios da água no ciclo hidrológico (HORITA *et al.* 2008) (Figura 1).

2.1 Isótopos estáveis na precipitação

Os primeiros estudos isotópicos envolveram a compreensão da composição isotópica da chuva, e criaram o alicerce para estudos nos demais reservatórios do ciclo hidrológico, com a determinação

da Reta Meteórica Global (RMG, do inglês *Global Meteoric Water Line* – GMWL) (CRAIG 1961), e dos principais efeitos isotópicos provocados pelo fracionamento na composição isotópica da chuva (DANSGAARD 1964).

A RMG definida por CRAIG (1961) e sintetizada na clássica equação: $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10$, foi revista posteriormente por ROZANSKI *et al.* (1993) ($\delta^2\text{H} = 8,17 \cdot \delta^{18}\text{O} + 11,27$), e representa a relação média entre $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ em escala global, capturando uma infinidade de processos climáticos em diferentes regiões climáticas do globo, e serve como referência em estudos isotópicos em qualquer região do globo terrestre.

Fatores geográficos e climáticos locais, que refletem diferentes tipos de fracionamento, alteram as relações entre $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$, produzindo retas com inclinações e interceptos distintos, denominadas de

Retas Meteóricas Locais (RML). Assim, para determinada faixa de temperatura e composição isotópica, os desvios de RMLs ocorrem por processos de equilíbrio ou cinético (PUTMAN *et al.* 2019, MARCHINA *et al.* 2020).

Além dos valores das razões isotópicas, outro parâmetro isotópico, de segunda ordem, denominado excesso de deutério ($d\text{-excess} = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$, DANSGAARD 1964), foi definido para representar os processos de fracionamento cinético dos isótopos de H em relação aos de O, visualizados nos desvios das RMLs (PUTMAN *et al.* 2019). Sua variação está normalmente relacionada aos gradientes de temperatura nas regiões em que se encontra a origem do vapor (grande parte é oceânico), a trocas isotópicas durante o transporte de vapor sobre os continentes (>10%) (MERLIVAT & JOUZEL 1979) ou a processos de evaporação (<10%) locais (DANSGAARD 1964, RISI *et al.* 2010).

Por isso, o excesso de deutério é correlacionado à umidade relativa do ar, temperatura do ar, temperatura da superfície do oceano e velocidade dos ventos (MERLIVAT & JOUZEL 1979, FROEHLICH *et al.* 2002, JASECHKO *et al.* 2013), sendo a principal ferramenta utilizada na interpretação de processos de evaporação na chuva, e em estudos de águas superficiais e subterrâneas (MARCHINA *et al.* 2020).

A variabilidade espacial observada na composição isotópica da precipitação pode ser correlacionada com uma série de fatores, denominados de “efeitos” isotópicos (DANSGAARD 1964), que estão associados a dependência da temperatura por parte do fracionamento e de processos de destilação Rayleigh (Figura 1) (CLARK & FRITZ 1997).

Nesse sentido, a composição isotópica da precipitação acompanha a distribuição da temperatura do globo terrestre com a variação da latitude (*efeito latitudinal*), com valores enriquecidos localizados na zona equatorial, tornando-se empobrecidos em direção aos polos (ROZANSKI *et al.* 1993, CLARK & FRITZ 1997).

Iniciando-se com a formação do vapor d’água no oceano, e seu posterior transporte e precipitação no interior de áreas continentais, a evolução da precipitação, como chuva ou neve, resulta em empobrecimento progressivo da água de chuva em isótopos pesados, resultando no que se convencionou denominar *efeito de continentalidade* (assinaturas isotópicas enriquecidas em áreas litorâneas e empobrecidas no interior do continente), explicado pelo processo de destilação Rayleigh (Figura 1) (ROZANSKI *et al.* 1993, CLARK & FRITZ

1997). Atualmente, processos de reciclagem de vapor sobre o continente, a quantidade de advecção durante o transporte de massas de ar e mistura de diferentes massas de ar regionais também são considerados processos importantes na interpretação deste efeito (RISI *et al.* 2013, FREEMAN 2014, WINNICK *et al.* 2014).

Condições fisiográficas locais também são importantes fatores na interpretação dos efeitos do fracionamento isotópico. O relevo e a variação sazonal em determinadas regiões climáticas contribuem para variabilidade isotópica. O *efeito de altitude* ocorre devido à diminuição da temperatura quando uma dada massa de ar é obrigada a elevar-se devido à orografia, resultando no empobrecimento da composição isotópica (ROZANSKI *et al.* 1993, CLARK & FRITZ 1997). Este efeito pode acentuar o empobrecimento da precipitação, uma vez que outros processos podem contribuir para isso, como a mistura de massas de ar e recirculação de vapor antes da formação da chuva orográfica (WINDHORST *et al.* 2013, KONG & PANG 2016).

Já o *efeito sazonal* está relacionado a uma grande amplitude térmica ao longo do ano em áreas continentais, provocando empobrecimento/enriquecimento durante períodos mais frios/quentes (CLARK & FRITZ 1997) e a ocorrência de diferentes regimes de precipitação ao longo do ano, com empobrecimento/enriquecimento de $\delta^{18}\text{O}$ em períodos chuvosos/secos, caracterizando o *efeito de quantidade* (ROZANSKI *et al.* 1993, CLARK & FRITZ 1997). Para a região extratropical, a amplitude térmica tem papel fundamental, enquanto para áreas tropicais a sazonalidade é relacionada ao efeito de quantidade em análises isotópicas mensais (CLARK & FRITZ 1997).

Este grande volume de chuva durante o verão tropical ocorre devido a padrões de circulação e ventos regionais com o transporte de vapor atmosférico, que caracterizam sistemas monçônicos, como o observado no sudoeste asiático (ARAGUÁS-ARAGUÁS *et al.* 1998, WU *et al.* 2015), ou sobre a América do Sul (VUILLE & WERNER 2005, GASTMANS *et al.* 2017a, SANTOS *et al.* 2019a, b).

O efeito de quantidade em áreas tropicais tem fortes correlações negativas em escala mensal, não havendo consenso predominante na explicação deste efeito, principalmente na escala de coleta diária, na qual se observa uma diminuição nas correlações (KURITA *et al.* 2009). A dinâmica da formação de chuvas convectivas vem sendo um dos

principais fatores utilizados para explicar o efeito de quantidade (RISI *et al.* 2008, KURITA *et al.* 2009, SÁNCHEZ-MURILLO *et al.* 2016). Atualmente, a dinâmica e formação de chuvas convectivas ($\delta^{18}\text{O}$ -enriquecido) versus estratiformes ($\delta^{18}\text{O}$ -empobrecido) tem sido o principal tema discutido no entendimento da variabilidade da composição isotópica da precipitação mundial e, principalmente, para as regiões tropicais (RISI *et al.* 2008, KURITA *et al.* 2009, LEE *et al.* 2015, AGGARWAL *et al.* 2016, TORRI *et al.* 2017, LACOUR *et al.* 2018).

2.2 Isótopos estáveis nas águas subterrâneas

A composição isotópica das águas subterrâneas (H e O) pode revelar muito a respeito de sua origem e movimentação. Sua utilização pode contribuir na compreensão de processos hidrogeológicos importantes como: (i) recarga, definindo condições climáticas específicas ou fontes para a água infiltrada; (ii) armazenamento e movimentação da água ao longo de linhas de fluxo; (iii) descarga de águas subterrâneas em direção a corpos de água superficial (CLARK 2015, JASECHKO 2019).

A recarga pode ser definida como o fluxo de água descendente que alcança a zona saturada de um aquífero livre, adicionando água ao volume armazenado. Pode ser classificada como difusa, quando a infiltração ocorre sobre grandes áreas em resposta a infiltração da precipitação; ou pontual, proveniente da infiltração de água na zona não saturada localizada sob corpos d'água ou outras fontes pontuais, como vazamentos de redes de distribuição, por exemplo (HEALY 2010).

Fontes e mecanismos de recarga podem ser avaliados a partir de diferenças nas assinaturas isotópicas, possibilitando que hipóteses sejam testadas, como no caso de origem e sazonalidade na recarga difusa ou pontual (p. ex. recargas provenientes de rios, lagos e/ou irrigação), ou definindo áreas de recarga e sua altitude, no caso de áreas montanhosas (MAZOR *et al.* 1985, JEELANI *et al.* 2015, JASECHKO 2019, SÁNCHEZ-MURILLO *et al.* 2017, CHERRY *et al.* 2020, dentre outros).

De maneira geral, em função dos caminhos percorridos pela água na zona não saturada, as diferenças observadas na composição isotópica na precipitação são atenuadas, e a composição isotópica das águas subterrâneas respondem de maneira mais suave a essas variações, mantendo constante sua composição isotópica (CLARK & FRITZ 1997), sendo pouco alteradas pela evapotranspi-

ração ou interações com as rochas (JASECHKO 2019).

Estudos envolvendo isótopos estáveis em águas subterrâneas são baseados na comparação de diferenças existentes entre a composição isotópica da precipitação (anual e/ou sazonal) e a das águas subterrâneas de uma determinada região, permitindo a identificação dos tempos e/ou controles climáticos sobre a recarga das águas subterrâneas. A determinação das variações sazonais observadas na relação recarga/precipitação é informação fundamental nesse detalhamento.

O desvio da composição isotópica das águas subterrâneas em relação à média ponderada da precipitação, seja sazonal (inverno/verão ou estação chuvosa/seca) e/ou anual, pode indicar a prevalência de recarga devido à intensidade de chuva (estação seca/chuvosa) ou sazonalidade (inverno/verão). Esse desvio pode ser determinado avaliando-se as relações existentes entre a composição isotópica da precipitação e da água subterrânea, de acordo com as equações 2 e 3, apresentadas a seguir.

Inicialmente, é necessário calcular a média ponderada da composição isotópica da precipitação em uma determinada estação (Equação 2) e, posteriormente, a proporção entre as contribuições para as recargas em uma estação ou outra (Equação 3) (JASECHKO *et al.* 2014, JASECHKO & TAYLOR 2015, JASECHKO *et al.* 2017, SÁNCHEZ-MURILLO *et al.* 2017, CHERRY *et al.* 2020):

$$\delta_{P(a-b)} = \frac{\sum_{i=1}^6 \delta_{P(i)} P_i}{\sum_{i=1}^6 P_i} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: $d_{P(a-b)}$ é a composição isotópica média ponderada da precipitação da estação "a" ou "b", $d_{P(i)}$ é a composição isotópica do mês i e P_i é a quantidade de precipitação do mês "i".

$$\frac{(R/P)_a}{(R/P)_b} = \frac{\left(\frac{\delta_G - \delta_{P(b)}}{\delta_{P(annual)} - \delta_{P(b)}} \right)}{\left(\frac{\delta_G - \delta_{P(a)}}{\delta_{P(annual)} - \delta_{P(a)}} \right)} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde: R/P identifica a proporção da recarga devido à chuva de uma determinada estação (a ou b), δ_G é a composição isotópica da água subterrânea; $d_{P(a-b)}$ é a composição isotópica média ponderada da precipitação de uma determinada estação (a ou b), que se tome como referência e $d_{P(annual)}$ é a composição isotópica média ponderada da precipitação anual.

A relação permite estimar a contribuição nas razões de recarga em função de variações sazonais importantes, deslocando a composição isotópica das águas subterrâneas da precipitação anual, em direção a chuvas mais depletadas ou enriquecidas, que podem estar associadas às condições climáticas específicas em que a recarga ocorre, ou mesmo indicando a existência de águas fósseis, recarregadas em condições climáticas pre-territas distintas (Figura 2B).

Em regiões tropicais a recarga das águas subterrâneas está geralmente associada à estação chuvosa, quando a quantidade de chuva é suficiente para que ocorra sua infiltração e, o efeito quantidade, associado aos processos de destilação que implicam em composições isotópicas empobrecidas (JASECHKO *et al.* 2014, JASECHKO & TAYLOR 2015, SANTAROSA *et al.* 2021). A depender do período em que ocorra a recarga, a com-

posição isotópica das águas subterrâneas será semelhante à da composição isotópica ponderada da precipitação do período chuvoso, podendo inclusive, ser mais depletada que esse valor (Figura 2B).

A evaporação parcial, que pode ocorrer antes ou mesmo durante a infiltração da água no processo de recarga, produzirá um aumento dos valores de d^2H e $d^{18}O$, e as águas subterrâneas apresentarão valores de excesso de deutério inferiores aos das retas meteóricas. A inclinação da reta de evaporação (Figura 2A) tende a ser menor em condições de baixa umidade, quando a evaporação ocorre no solo, durante a infiltração (BATISTA *et al.* 2018), se comparado aos valores observados em condições de evaporação de corpos d'água em regiões úmidas (CLARK & FRITZ 1997, JASECHKO 2019).

A movimentação constante das águas subterrâneas em uma bacia hidrográfica em direção aos canais dos rios, aliada à capacidade dos aquíferos em armazenar grandes volumes de água, faz com que em diversas partes do globo, especialmente em áreas tropicais, as águas subterrâneas sejam responsáveis pela perenização dos cursos d'água (BISWAL & KUMAR 2014). O fluxo de base representa esse processo, sendo um componente importante do sistema subterrâneo do ciclo hidrológico, pois reflete a conexão entre a precipitação, a água subterrânea e o fluxo dos rios (LOTT & STEWART 2016, ZHANG *et al.* 2017).

Isótopos estáveis de H e O vêm sendo utilizados na compreensão dessas relações e nas estimativas de contribuições de fluxo das águas subterrâneas nas descargas dos rios, e sua aplicação está baseada no fato de que as águas superficiais e subterrâneas apresentam pequenas variações sazonais na composição isotópica se comparadas com a precipitação (DUTTON *et al.* 1995).

A composição isotópica das águas dos rios refletirá a variação temporal (e espacial) das contribuições de cada uma das fontes devido ao comportamento da precipitação e da descarga das águas subterrâneas nas bacias. Conhecendo as assinaturas isotópicas dessas fontes, e como elas modificam a composição isotópica dos rios, é possível compreender as dinâmicas hidrológicas predominantes em uma bacia. As variações sazonais serão maiores em rios onde a precipitação recente é a principal fonte de fluxo, e menores em rios onde a água subterrânea é a fonte dominante (KENDALL & McDONNELL 1998, KENDALL & COPLEN 2001).

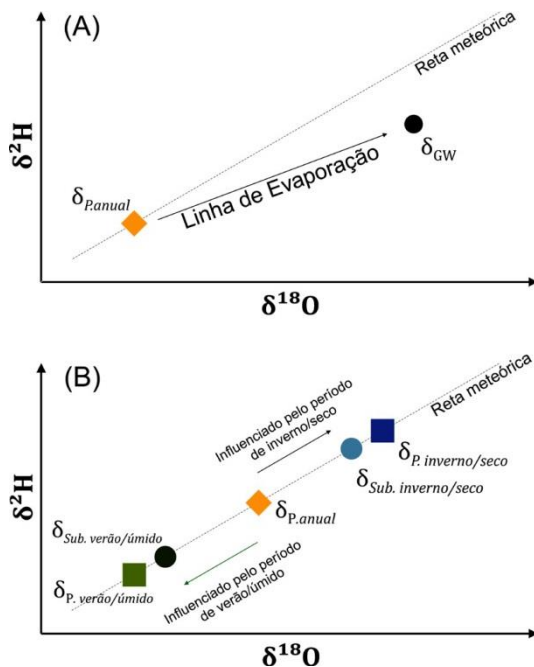


FIGURA 2 – Variações observadas na composição isotópica das águas subterrâneas em comparação com a precipitação anual local. (A) Processos de evaporação levam a um enriquecimento das águas subterrâneas, deslocando-as da reta meteórica. (B) Controles climáticos, ou recarga associada a um período específico do ano, tendem a deslocar a composição isotópica das águas subterrâneas em direção às médias das precipitações desses períodos (mais enriquecidos ou mais empobrecidos).

3 ESTUDOS ISOTÓPICOS SOBRE A PRECIPITAÇÃO NO BRASIL

Entre os anos de 1957 e 1990, como parte dos esforços vinculados ao estabelecimento da *Global Network of Isotopes in Precipitation* (GNIP: <https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx>), e posterior processo de consolidação e de aquisição de dados isotópicos da precipitação, foram instaladas 28 estações para coleta de amostras de chuva no território nacional, com objetivos e intervalos temporais diversos. Entretanto, por diferentes motivos, esse monitoramento foi paralisado causando um impacto na cobertura de informação isotópica da chuva na América do Sul, apesar do extensivo uso desses dados (COTA *et al.* 2013).

Apenas em 2008, foi retomado o monitoramento isotópico da precipitação com o GNIP no Brasil, decorrente de iniciativas individuais, com a instalação de coleta mensal de precipitação em Belo Horizonte pelo Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), seguido por Rio Claro no Centro de Estudos Ambientais (CEA/ UNESP) em 2013 e São Paulo na Universidade de São Paulo (USP) em 2018.

Com a instalação dessas primeiras estações de coleta da precipitação vinculadas à GNIP, foram realizados os primeiros estudos isotópicos em território nacional, desenvolvidos no Nordeste, promovidos pela Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE), com intuito de identificar os mecanismos de recarga e salinização sobre os aquíferos nordestinos, e na Amazônia, com o objetivo de desvendar o papel da floresta Amazônica no balanço hídrico de sua grande bacia (SILVEIRA & SILVA Jr. 2002, KIRCHHEIM *et al.* 2019).

Os estudos na bacia Amazônica tiveram reconhecimento internacional, demonstrando que o vapor proveniente da evapotranspiração da floresta (reevaporação) tem importante contribuição para geração de chuva na bacia, principalmente durante o período de inverno (abril-setembro) (MARQUES *et al.* 1977, DALL'OLIO *et al.* 1979, SALATI *et al.* 1979, MATSUI *et al.* 1983, GONFIANTINI 1985, GAT & MATSUI 1991). Já naquela época, indicava-se que o desmatamento poderia provocar grandes mudanças no balanço hídrico local (MATSUI *et al.* 1983).

O importante papel da evapotranspiração se reflete na variabilidade isotópica da precipitação, que tem como característica principal, um efeito sazonal com valores empobrecidos durante o verão, associado à atuação da Zona de Convergência

Intertropical (ZCIT), e valores enriquecidos durante o inverno (SALATI *et al.* 1979, LEOPOLDO *et al.* 1982, MATSUI *et al.* 1983).

Este efeito sazonal estende-se para a região Centro-Sudeste do Brasil (GASTMANS *et al.* 2017a), sendo este fato demonstrado em estudos no estado de São Paulo (MARTINELLI *et al.*

2004; SANTOS *et al.* 2019a, b, c), e que realçaram a importância da evapotranspiração proveniente da floresta amazônica como fonte de umidade para a formação de chuvas na porção centro-sul do Brasil (MATSUYAMA *et al.* 2005). A variação sazonal indica que a origem e o caminho seguido pelo vapor são os principais controles sobre a variabilidade isotópica da chuva no estado de São Paulo, sendo o pano de fundo para interpretação do efeito de quantidade e da identificação dos tipos de chuva em estudos posteriores.

Além disso, avaliações moduladas em comparações interanuais (VUILLE & WERNER 2005, SANTOS *et al.* 2019c), de longo prazo (GASTMANS *et al.* 2017a, SANTOS *et al.* 2019c) ou durante a ocorrência de eventos de *El Niño Southern-Oscillation* (ENSO) (SANTOS *et al.* 2019a), também demonstram que a origem, transporte e disponibilidade de vapor são mecanismos fundamentais para explicar a variabilidade da composição isotópica da precipitação.

Apesar da evolução do entendimento da variabilidade isotópica no Brasil, são escassos os estudos que avaliaram em escala nacional a variação espacial da composição isotópica da precipitação, com base nos dados das estações GNIP (GASTMANS *et al.* 2017a). Uma avaliação da distribuição espacial da composição isotópica da precipitação em território brasileiro feita com base nesses dados é apresentada na figura 3.

O zoneamento observado está diretamente relacionado à variabilidade climática observada, e pode ser dividido em três grandes zonas: i) parte da região Norte e Nordeste do Brasil: valores de $\delta^{18}\text{O} > -4,0\%$ influenciados pela umidade oceânica (maritimidade) e a atuação da ZCIT; ii) toda a região oeste do país, que se estende do sul da Amazônia em direção ao centro-sul do país: valores mais depletados $\delta^{18}\text{O} < -4,5\%$, influenciados pela umidade re- evaporada da Amazônia e atuação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), resultando em um efeito sazonal bem demarcado; iii) litoral sul do Brasil, composição isotópica entre $-5,5\% < \delta^{18}\text{O} < -4,5\%$, relacionada a ocorrência de sistemas extratropicais, como Frentes Frias (FF) e ciclones, marcada pela maritimidade.

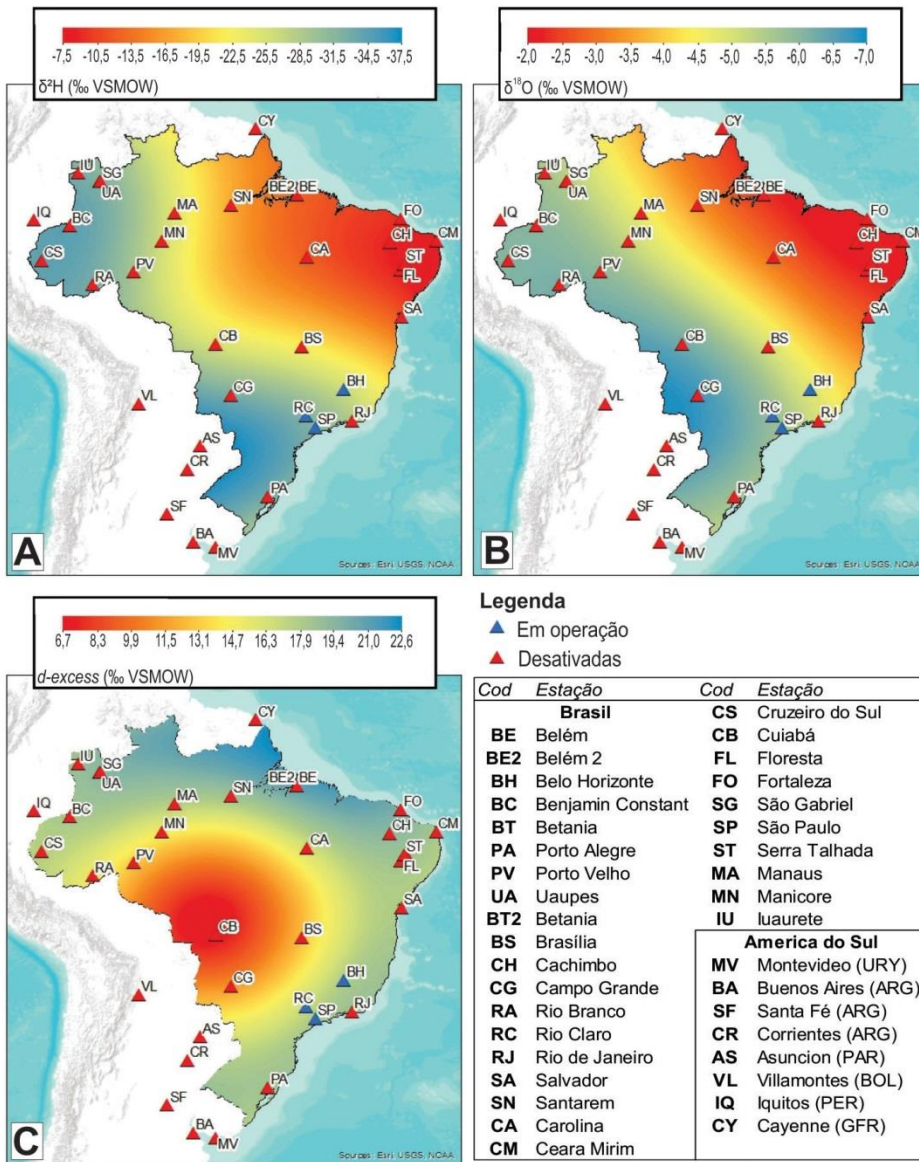


FIGURA 3 – Distribuição espacial das médias ponderadas das composições isotópicas da precipitação no Brasil: (A) $\delta^2\text{H}$; (B) $\delta^{18}\text{O}$; (C) excesso de deutério. A localização das estações GNIP também é apresentada em todos os mapas (dados disponíveis em: <https://www.iaea.org/services/networks/gnip>).

A distribuição espacial da composição isotópica da chuva em território brasileiro, especialmente na região centro-sul do Brasil, é semelhante à observada nas águas subterrâneas de aquíferos livres por CHANG *et al.* (2020). É possível observar a influência exercida pela ZCAS na precipitação, refletindo-se na composição isotópica das águas subterrâneas, caracterizada pela existência de uma faixa com valores mais empobrecidos, tanto para chuva, como para as águas subterrâneas, que se estende do sul da Amazônia em direção a São Paulo e Paraná.

Também se observam valores mais enriquecidos para ambas as águas no litoral nordestino brasileiro, confirmando como os isótopos demonstram de maneira direta e objetiva a conexão entre as águas e seus diferentes reservatórios.

4 ESTUDOS ISOTÓPICOS SOBRE AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO BRASIL

Estudos hidrológicos utilizando isótopos estáveis de H e O vêm sendo realizados no Brasil des-

de os anos 1960, juntamente com o estabelecimento mundial da técnica, e iniciaram-se motivados pela necessidade de se avaliar as águas subterrâneas no semiárido brasileiro e os processos de salinização associados, além da compreensão da movimentação da água na Bacia Amazônica (SILVEIRA & SILVA Jr. 2002, KIRCHHEIM *et al.* 2018).

Em função do crescente uso de águas subterrâneas para o abastecimento público, especialmente no estado de São Paulo, a aplicação de isótopos estáveis em estudos sistemáticos dos aquíferos no Brasil iniciou-se na década de 1980 (SILVEIRA & SILVA Jr. 2002). Os estudos pioneiros de GALLO & SINELLI (1980), SILVA (1983), KIMMELMANN *et al.* (1986, 1989 e 1995) em muito auxiliaram na compreensão das condições de circulação e tempos

de residência das águas subterrâneas no Aquífero Botucatu, como era conhecido na época o Sistema Aquífero Guarani (SAG).

A partir desses estudos iniciais, o levantamento de bases bibliográficas mostra que a produção científica brasileira sobre águas subterrâneas passou a considerar de maneira relevante a utilização de dados isotópicos, seja como suporte a estudos hidrogeológicos ou a compreensão da movimentação da água em diversos aquíferos brasileiros (Figura 4C). Com o advento da espectroscopia laser de cavidade oca nos anos 2010, uma técnica analítica mais simples e robusta (WASSENAR *et al.* 2014), observa-se um aumento importante na produção científica nacional e mundial (Figura 4A e 4E).

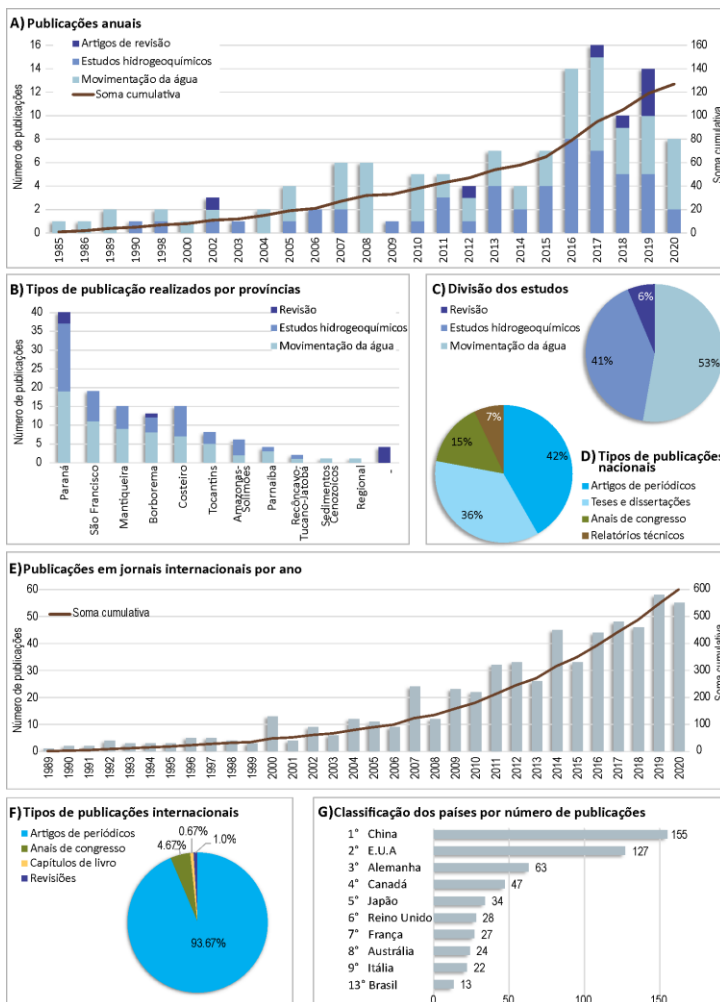


FIGURA 4 – Avaliação da produção científica nacional em relação ao número total de publicações (A), distribuição por províncias estruturais (B), classificação dos estudos (C) e tipos de publicação (D) no período de 1985-2020; a evolução das publicações internacionais com utilização de isótopos estáveis em hidrogeologia (E), os tipos de material bibliográfico (F) e os países de origem desses estudos (G) no período de 1989-2020 (Base de dados Scopus acessada em 16/09/2020).

A divulgação da produção científica atual brasileira está dividida, essencialmente, entre artigos em revistas científicas (42%) e dissertações e teses (36%) (Figura 4D). Os resultados têm sido apresentados em conferências científicas, em fóruns importantes como o Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas (CABAS), organizado pela Associação Brasileira de Águas Subterrâneas (ABAS) a cada dois anos. Estudos realizados recentemente pela Agência Nacional de Águas (ANA) também vêm utilizando análises isotópicas como dados complementares em estudos regionais nos principais aquíferos brasileiros. Entretanto, quando se analisa a divulgação internacional da produção científica brasileira, observa-se que, apesar do incremento em termos nacionais, internacionalmente, a inserção da produção brasileira ainda é incipiente, com um total de 13 artigos publicados entre 1989-2020, frente a um

total de quase 600 artigos, publicados apenas no ano de 2020, em que isótopos foram utilizados em estudos hidrogeológicos (Figura 4G).

A maior parte dos estudos realizados sobre o tema concentra-se nos aquíferos da Bacia do Paraná, com mais de 30% do total da produção científica no período, seguido por estudos na Bacia São Franciscana, representada por dois importantes sistemas aquíferos: o Sistema Aquífero Urucuaia (SAU) e o Sistema Aquífero Cárstico (SAC). Estudos nos aquíferos fissurais das províncias da Mantiqueira e Borborema vêm a seguir. Ressalta-se o pequeno número de estudos realizados nas Bacias do Tucano-Recôncavo, uma vez que as águas subterrâneas representam um importante manancial para o abastecimento das populações locais, e extensos programas de perfuração de poços são realizados na área (Figura 4B e 5).

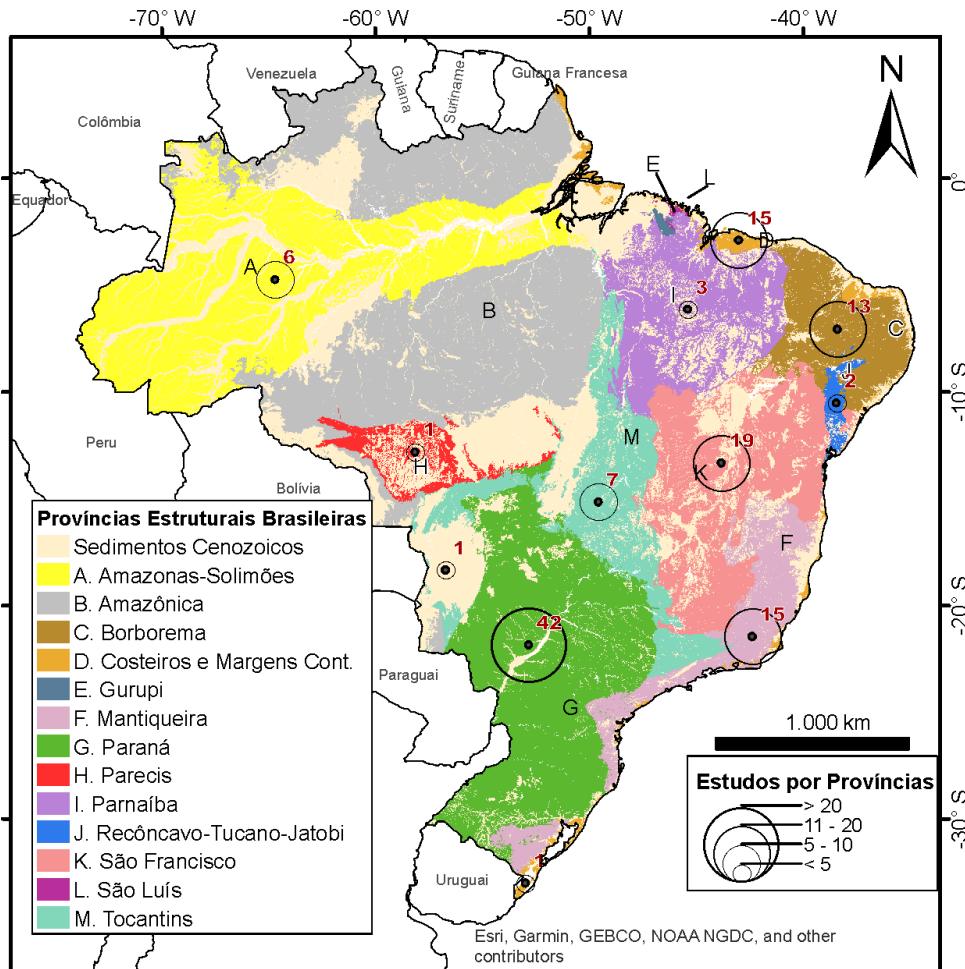


FIGURA 5 – Distribuição quantitativa dos estudos por província estrutural (Fonte: IBGE 2019). Essa distribuição será utilizada na apresentação dos estudos realizados e os principais resultados obtidos.

4.1 Estudos isotópicos em Aquíferos Cenozoicos

O principal aquífero associado a sedimentos cenozoicos em território brasileiro está associado a uma Bacia Sedimentar Cenozoica ativa, representada pelas áreas alagadas do Pantanal Matogrossense. É uma região de baixa altitude e gradiente de inclinação extremamente baixo (menor que 1%), formada principalmente por leques aluviais, planícies de inundação e sistemas depo-

sicionais lacustres (ASSINE *et al.* 2015). Durante o período chuvoso, a propagação da inundação

toma cerca de 4 a 6 meses (PADOVANI 2010). É a maior área alagada do mundo, com uma grande diversidade de ecossistemas, características que a qualificam como área de patrimônio mundial pela UNESCO, no qual as águas subterrâneas desempenham importante papel regulatório e são objeto de diversos estudos em áreas diversas como clima, solos, fauna, flora, hidrologia, entre tantos outros.

O Pantanal de Nhecolândia, situado no município de Corumbá (MS), é uma das maiores regiões da área pantaneira, caracterizada pela presença de áreas alagadas com características únicas: um mosaico de lagoas salinas arredondadas que dificilmente secam, e de água doce intermitentes, formadas nos períodos chuvosos.

Algumas questões relacionadas à dinâmica das águas subterrâneas e origem dessas lagoas foram estudadas com a aplicação de isótopos estáveis de O e H. ALMEIDA *et al.* (2010), com

o objetivo de verificar os diferentes graus de isolamento hidráulico das salinas e das baías, analisaram amostras de águas superficiais e subterrâneas em três campanhas distintas. Os autores observaram um enriquecimento isotópico devido às altas taxas de evaporação nas salinas e secundariamente nas baías (valores médios de $d^{18}O$ de +10,5 e +6,8% respectivamente), enquanto as águas subterrâneas e superficiais são menos afe-

18

tadas pela evaporação (valores médios de d^2H de -1,9 e -1,5% respectivamente).

Como não foi analisada a composição isotópica da precipitação, e em função da posição topográfica relativa das salinas, abaixo das baías, os autores concluíram que o fluxo das águas subterrâneas também é responsável pela manutenção do volume de água reservado nas salinas (ALMEIDA *et al.* 2010).

Entretanto, quase uma década após, FREITAS *et al.* (2019) analisaram a dinâmica hidrológica da mesma região, com base em dados isotópicos e discordaram de ALMEIDA *et al.* (2010), entendendo que a recarga das águas subterrâneas na área de estudo ocorre nos baixos topográficos, por meio de um processo conhecido como recarga focada em depressão.

A origem das águas relacionada à precipitação e sua evolução devido a processos evaporativos é bastante claro, com uma reta de evaporação para a área com a seguinte equação: $d^2H = 5,49*d^{18}O - 8,45$ (Figura 6).

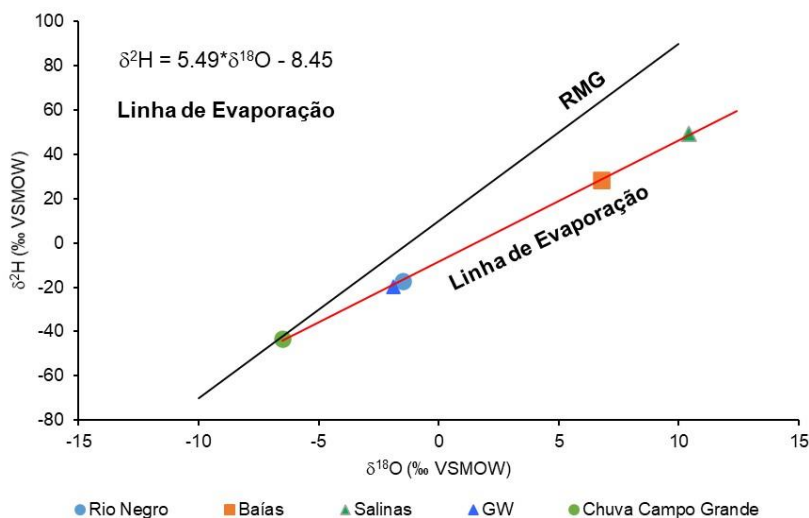


FIGURA 6 – Gráfico $d^{18}O$ vs d^2H com a composição média das águas da precipitação em Campo Grande, e da região da Nhecolândia (superficial do Rio Negro, subterrâneas, baías e salinas). Observar a clara linha de

evaporação formada a partir da chuva de Campo Grande, passando por pelas águas do Rio Negro e as águas subterrâneas (GW), que já apresentam sinais de evaporação (Modificado de ALMEIDA *et al.* 2010).

4.2 Estudos isotópicos na Província Hidrogeológica Amazonas (PHA)

A Província Hidrogeológica Amazonas (PHA) compreende uma série de unidades aquíferas associadas a unidades estratigráficas que constituem as bacias sedimentares do Marajó, Amazonas, Solimões e Acre, que apesar de contíguas, possuem evoluções geológicas distintas e segmentadas por arcos estruturais. A PHA se desenvolveu sobre o Cráton Amazônico, composto pelo Escudo das Guianas e pelo Escudo Brasileiro (sistemas aquíferos fraturados), distribuída em cinco estados brasileiros: Amapá, Pará, Amazonas, Acre e Rondônia (Figura 5) (ANA 2015).

Embora seja a maior província em extensão no território nacional, com mais de 2 milhões de km², seu conhecimento hidrogeológico ainda é incipiente, e consequentemente, a aplicação de técnicas isotópicas ainda não alcançou uma abrangência regional relevante. Os estudos hidrogeológicos com utilização de isótopos estáveis de H e O na PHA tiveram início na década de 70, com foco nas águas superficiais e na chuva, seguidos de vários trabalhos relacionados à discussão do fracionamento isotópico da chuva e da evapotranspiração. A evolução dos estudos ocorreu com a caracterização do ciclo hidrológico, incluindo águas subterrâneas e expandindo o conhecimento das águas superficiais (SILVEIRA & SILVA Jr. 2002, KIRCHHEIM *et al.* 2019).

Observa-se que, mesmo considerando a importância hidrogeológica da região, estudos com isótopos ambientais voltados às águas subterrâneas são escassos, e poucos trabalhos de escala local utilizaram isótopos ambientais, empregando essas informações como base para a construção de modelos conceituais de funcionamento dos sistemas aquíferos Alter do Chão (SAAC), e Içá-Solimões (SAIS) (LOPES 2005, SOUZA *et al.* 2015, PITA *et al.* 2018, AZEVEDO 2019, SILVA *et al.* 2020).

Independente da escala de estudo, o SAAC é sem dúvida o aquífero mais estudado na PHA. Classificado recentemente como o maior aquífero do planeta, com um volume maior que o SAG (ANA 2020), ele apresenta um comportamento hidrodinâmico complexo, com porções livres, semi-confinadas e confinadas (AZEVEDO 2019).

Nesse sentido, trabalhos combinando análises de dados hidrogeológicos, hidroquímicos e isotópicos auxiliaram na definição de modelos conceituais de fluxo em Porto de Trombetas (PA), mostrando que o SAAC é segmentado em várias

pequenas bacias controladas por características estruturais, geomorfológicas (como por exemplo, platôs lateríticos bauxíticos, comuns na região) e lineamentos neotectônicos (AZEVEDO 2019).

Na região Metropolitana de Manaus, onde ocorre a interface entre o SAAC e o SAIS, o estudo combinado de hidrodinâmica, hidroquímica e isótopos permitiram aperfeiçoar o modelo conceitual de funcionamento do SAAC e definir duas origens para as águas subterrâneas na área: meteórica, resultando em águas pouco mineralizadas, associadas às camadas superiores em um aquífero livre e com recarga local; e uma origem remota, com águas mais mineralizadas, de maior tempo de residência e armazenada em aquífero confinado, mais profundo (PITA *et al.* 2018).

As condições climáticas da recarga dos aquíferos da Bacia Sedimentar do Acre (aquíferos Quaternário, Içá-Solimões e Tikuna) foram avaliadas a partir de dados isotópicos, uma vez que foram observadas diferenças entre a composição isotópica das águas subterrâneas (mais depletadas) do que a média ponderada da chuva. A partir de uma análise que envolveu estudos geológicos, hidroquímicos e de traçadores isotópicos, inclusive com a determinação dos tempos de residência, hipóteses foram levantadas para entender a recarga do sistema, que pode ocorrer em eventos de intensa chuva, ou recarregado sob condições climáticas diferentes das atuais (SILVA *et al.* 2020).

As águas mais jovens (até 6.000 anos) foram encontradas no Aquífero Tikuna, localizado abaixo do aquífero Içá-Solimões, que apresentou águas com tempos de residência superiores (entre 13.000 e 18.000 anos). Os autores descartam a possibilidade de recarga em região Andina, visto a idade relativamente jovem das águas, e sugerem que o tempo de trânsito é mais lento entre camadas do Içá (SILVA *et al.* 2020).

No ano de 2015, a Agência Nacional de Águas contratou um estudo objetivando uma caracterização dos aquíferos na PHA, envolvendo levantamentos locais em diversas regiões onde a utilização de água subterrânea mostrava-se relevante (ANA 2015). Foram avaliadas águas subterrâneas nos estados do Pará, Amazonas, Acre, Amapá e Rondônia, com foco principal na caracterização hidrogeológica e hidroquímica, e utilizando isótopos ambientais como ferramenta auxiliar. Ao todo foram analisadas 42 amostras de água subterrânea, 66% correspondendo aos sistemas aquíferos Alter do Chão e Içá, além de aquíferos aluviais.

As águas subterrâneas apresentaram grandes variações em suas composições isotópicas, para o $\delta^{18}\text{O}$ os valores variaram de -8,13 a -4,38‰ e para o $\delta^2\text{H}$ de -50,8 a -21,96‰, com águas mais depletadas associadas às coberturas cenozoicas na cidade de Porto Velho, enquanto as amostras provenientes do aquífero costeiro na região da foz do Rio Amazonas, apresentaram os valores mais enriquecidos (ANA 2015). Esses valores são concordantes com a distribuição espacial da precipitação na região Amazônica (Figura 3).

Em todos os aquíferos da PHA foram identificadas misturas entre águas com recarga recente e águas mais antigas. Com a datação de águas subterrâneas utilizando o ^3H e o ^{14}C como traçadores, definiram que os aquíferos superficiais apresentam tempos de residência inferiores a 3.000 anos, como o Sistema Aquífero Barreiras (< 900 anos BP), o SAAC (2.100 a 2.700 BP) e o Aquífero Itaituba (> 900 anos BP), enquanto as águas subterrâneas armazenadas nos aquíferos confinados Pirabas e Tucunaré são mais antigas (> 20.000 BP) (ANA 2015). Todos esses dados referem-se a amostras coletadas nas principais áreas urbanas da região amazônica.

4.3 Estudos isotópicos na Província Borborema

A Província Borborema localiza-se na região nordeste do território brasileiro. Inserida no contexto de clima semiárido e ocupando uma área de aproximadamente 380.000 km² (Figura 5), representa uma das principais áreas de faixas de dobramento neoproterozoicas do país, constituindo parte de um sistema de orógenos diácronos resultantes do amalgamento do continente Gondwana Ocidental, ocorrido há aproximadamente 650-500 Ma (CPRM 1993).

Na região são reconhecidos aquíferos fraturados associados às rochas cristalinas predominantes na área, e aquíferos sedimentares localizados na região do Cariri, associados a duas bacias sedimentares encravadas nesse contexto de rochas magmáticas e metamórficas: a Bacia do Araripe, nos estados do Ceará, Pernambuco e Piauí, e os aquíferos sedimentares da Bacia Sedimentar Lavras da Mangabeira, em Pernambuco.

4.3.1 Sistemas Aquíferos Cristalinos na Província Borborema

Os primeiros estudos hidrogeológicos que envolveram a aplicação de isótopos ambientais nos aquíferos cristalinos da Província Estrutural da

Borborema foram realizados por FRISCHKORN *et al.* (1989), que estudaram as águas subterrâneas da Bacia Hidrográfica do Rio Acaraú. Com os resultados isotópicos, eles concluíram que as relações de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ exibem características claras da água da chuva, sem sinais de evaporação de superfície, e ainda que, a recarga acontece através da superfície rápida de escoamento após chuvas fortes.

A partir de medidas de razões d^{18}O e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água de abastecimento, na chuva e na água do lençol freático de Fortaleza, FRISCHKORN *et al.* (2002) estimaram as contribuições de águas “importadas”, provenientes do sistema de abastecimento, que poderiam contribuir para a recarga das águas subterrâneas. As águas subterrâneas apresentaram assinaturas isotópicas enriquecidas ($\delta^{18}\text{O}$ entre +1,08‰ e +4,70‰ e média de +3,07‰), evidenciando que sua origem estava associada a águas que passaram por processos evaporativos, indicando que 30% da água que recarrega o lençol freático tem origem nas fossas presentes nessa região. O trabalho visava avaliar essa porcentagem devido a uma implantação de serviço de esgoto na região, o que poderia causar um rebaixamento do lençol freático com consequências para o desempenho dos poços existentes, a sustentação de construções, as propriedades mecânicas dos solos e a posição da interface água doce/água do mar na orla marítima, com uma possível intrusão marinha.

A avaliação de dados hidroquímicos e isotópicos possibilitou a caracterização de uma área preservada localizada na Bacia de Aiuaba, região sudoeste do estado do Ceará. As águas do açude construído na área apresentaram claros sinais de evaporação, com valores para o $\delta^2\text{H}$ variando entre +61,13 a +81,21‰ em águas coletadas em um tanque, e entre +61,13 a +79,92‰ em açude localizado na área. A relação entre os volumes de água evaporados e infiltrados no aquífero foi estimada a partir da utilização de três modelos distintos indicando que o açude estudado contribui para a recarga do fluxo de base de um riacho local, o que diminui os efeitos negativos das ações antrópicas sobre as reservas de água subterrânea (PEREIRA 2006). A Bacia Hidrográfica do Rio Banabuiú, localizada no sertão central do estado do Ceará, foi estudada por MOURA (2013), com o objetivo de se determinar os mecanismos de recarga dos aquíferos aluvionares dessa região. A partir da análise de amostras de chuva (valores médios para $\delta^{18}\text{O}$ de -1,95‰ e -5,84‰ para $\delta^2\text{H}$), do açude (valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -0,74 a +1,07‰), e de águas subterrâneas do aquífero cristalino ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ com mé-

dia de $-1,95\%$ e $-13,77\%$, respectivamente) e do aquífero aluvionar ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ médias de $+0,12\%$ e $-4,31\%$, respectivamente), o autor concluiu que a reta meteórica local é semelhante a reta meteórica global, que os aquíferos aluvionares recebem alimentação pelos rios Quixeramobim e Banabuiú (mais enriquecidas), com claros sinais de evaporação durante a recarga, e finalmente, que as águas dos poços do domínio cristalino sofreram recarga apenas por águas meteóricas.

Avançando na compreensão dos mecanismos de recarga e idades das águas subterrâneas nos aquíferos cristalinos do estado do Ceará, KREIS *et al.* (2020) observaram que a recarga ocorre através de zonas preferenciais de infiltração, mas que processos de evaporação são dominantes na assinatura isotópica, indicando que a recarga esteja também associada a acúmulo de água em depressões no terreno que acumula água durante o período chuvoso.

No Estado de Pernambuco, SILVA (2016) realizou estudo no Aquífero Cristalino, com o objetivo de avaliar a evolução da composição isotópica das águas subterrâneas antes e depois da implantação da recarga artificial na cidade de Petrolina. Os testes realizados mostraram que o sistema apresenta viabilidade hidráulica, e que seu sucesso depende da adequada localização e construção do sistema piloto.

4.3.2 Sistemas Aquíferos Sedimentares da Região do Cariri (Bacias Sedimentares Lavras da Mangabeira e do Araripe)

GRANJEIRO (2008) realizou estudo na região da Bacia Sedimentar Lavras da Mangabeira, utilizando dados isotópicos para caracterizar a recarga na região. A composição isotópica das águas subterrâneas indicou que as águas sofreram processos de evaporação ($\delta^{18}\text{O}$ entre $+0,2$ e $-3,1\%$ e os valores de $\delta^2\text{H}$ entre $-3,6$ e $-17,9\%$), e a provável recarga se daria através dos riachos de cada sub-bacia.

A Bacia Sedimentar do Araripe está localizada na porção sul da Província de Borborema, e apresenta um arcabouço hidrogeológico constituído por uma sequência de aquíferos e aquíferos intercalados. Essas unidades foram divididas por MONT'ALVERNE *et al.* (1996) em três grandes unidades hidroestratigráficas: o Sistema de Aquífero Superior (SAR) que engloba as formações Exu e Arajara; o Sistema Aquífero Médio (SAM), constituído pelas formações Rio da Batateira, Abaiara e Missão Velha e o Sistema de Aquífero Inferior (SAI), constituído pela Formação Mauriti

e parte basal da Formação Brejo Santo. Limitando o SAR do SAM ocorre o Aquífero Santana, entre o SAM e o SAI o Aquífero Brejo Santo.

Analisando conjuntamente a condutividade elétrica das águas subterrâneas, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e os conteúdos de isótopos radioativos (^3H e ^{14}C), SANTIAGO *et al.* (1997) apresentam a caracterização das águas subterrâneas do Vale do Cariri, bem como um modelo conceitual de fluxo baseado nas diferenças observadas. Esse modelo engloba as unidades superiores da Chapada do Araripe e as inúmeras surgências existentes na região.

Segundo esses autores, as águas subterrâneas do Aquífero Rio da Batateira apresentam baixa mineralização, caracterizada por condutividades elétricas inferiores a 200 mS.cm^{-1} , com ^{14}C acima de 70 PCM e valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre $-3,5\%$ e $-2,5\%$, próximos a composição isotópica da precipitação. Já as águas do Aquífero Missão Velha apresentam condutividades elétricas superiores, variando entre 300 e 600 mS.cm^{-1} , com ^{14}C entre 25 e 100 PCM e valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre $-5,1\%$ e $-3,0\%$. Os valores mais enriquecidos estariam associados a recarga direta pela precipitação, enquanto fluxos ascendentes de águas mais antigas, seriam responsáveis pelos valores mais empobrecidos (SANTIAGO *et al.* 1997).

Na base da sequência hidroestratigráfica, o Aquífero Mauriti é caracterizado pelo armazenamento de águas com condutividades elétricas variando entre 600 e 1000 mS.cm^{-1} , com ^{14}C entre 5 e 100 PCM e valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre $-3,8\%$ e $-2,8\%$. Os autores observam que, apesar das evidências de águas mais antigas e empobrecidas, todas as unidades apresentam evidências de recargas pela precipitação atual (SANTIAGO *et al.* 1997).

Avaliações sazonais das variações na composição isotópica de poços na Chapada do Araripe captando água no Aquífero Rio da Batateira, em situação de confinamento pelos calcários da Formação Santana, realizadas por MENDONÇA *et al.* (2004) e MENDONÇA *et al.* (2005), indicam que as razões isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ permanecem constantes ao longo de um ano de observação, mantendo os valores de aproximadamente $-4,7\%$. Os autores salientam para os valores um pouco mais depletados que àqueles observados na precipitação atual, apontando recarga ocorrida sob condições mais frias.

As variações sazonais na composição isotópica dos aquíferos situados na região do Vale do Cariri vêm sendo avaliados de maneira contínua pela Companhia de Gestão de Recursos Hídricos

do estado do Ceará (COGERH) (COGERH 2009, 2011 e 2017). Esse monitoramento é realizado em poços perfurados nas unidades constituintes dos aquíferos Médio e Inferior.

Inicialmente observou-se que nos municípios de Barbalha, Crato, Juazeiro do Norte e Missão Velha, logo após o período chuvoso, as águas sub-terrâneas apresentam valores para $\delta^{18}\text{O}$ em torno de $-3,2\text{‰}$, considerado o valor de referência para a precipitação, o que indicaria a recarga por chuvas recentes, enquanto durante o período seco observa-se em alguns poços, que as águas subterrâneas apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}$ bastante negativos ($\sim -5\text{‰}$), indicando a extração de águas mais antigas em alguns poços, que por questões construídas captam águas de distintas unidades, especialmente nos municípios de Barbalha e Juazeiro do Norte, daqueles de Crato e Missão Velha, onde foi constatada a possibilidade de mistura de águas mais recentes com águas mais depletadas e antigas (COGERH 2009).

Entre os meses de janeiro e outubro de 2011 foi efetuada nova campanha de amostragem em poços na região do Vale do Cariri, e os resultados apontam que a recarga ocorreu em toda a área monitorada logo no início da estação chuvosa, com exceção de dois locais; estes resultados, obtidos das medidas isotópicas, mostram que as águas são regularmente renovadas principalmente em um ano de elevada pluviosidade, como em 2011 (COGERH 2011).

Novo estudo foi realizado pela COGERH entre janeiro/2016 e novembro/2017, compreendendo a coleta de amostras em 80 poços, em quatro campanhas, representando o SAM (64 poços) e o SAI (16 poços). No período também foram coletadas amostras de precipitação, que permitiram uma avaliação preliminar das variações sazonais da composição isotópica da chuva. Para o SAI as composições isotópicas variaram de $-5,52$ a $-2,74\text{‰}$ para o d^{18}O , com pequena variação entre as campanhas e uma tendência às águas mais empobrecidas apresentarem maiores valores de condutividade elétrica, indicando que essas águas se encontram armazenadas em camadas confinadas sem renovação pela infiltração da água da chuva (COGERH 2017, TEIXEIRA *et al.* 2018).

Para as amostras coletadas no SAM, observou-se uma variação de $-5,18$ a $-1,84\text{‰}$ para as razões de d^{18}O , com uma maior variação entre as campanhas, que indicariam uma possibilidade de misturas de águas de diferentes origens. Em alguns poços, a ocorrência de recarga é refletida pela va-

riação sazonal observada na composição isotópica e nos valores de excesso de deutério, que indicam a ocorrência de evaporação durante a infiltração das águas meteóricas (COGERH 2017, TEIXEIRA *et al.* 2018).

4.4 Estudos isotópicos na Província Costeira

A aplicação de isótopos estáveis em estudos dos aquíferos costeiros em território brasileiro vem auxiliando na compreensão de processos relacionados à qualidade das águas subterrâneas, como suporte às avaliações hidroquímicas, permitindo a compreensão de processos de recarga em casos específicos, em que se observam processos de salinização, decorrentes da extensa exploração do recurso.

A principal unidade aquífera da Província Costeira é o Sistema Aquífero Barreiras, que tem sua distribuição espacial por todo o litoral brasileiro, desde o Pará até o Rio de Janeiro (SILVA *et al.* 2002), que ocorrem como extensos tabuleiros costeiros e formam uma superfície elevada, plana e pouco dissecada, sendo utilizado especialmente nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. Importantes cidades utilizam sua água para o abastecimento, como: Maceió (AL), Belém (PA), São Luís (MA) e Itarema (CE).

No litoral dos estados do Rio Grande do Norte e do Ceará, as unidades associadas à Bacia Potiguar, que compreendem o aquífero cárstico associado a Formação Jandaíra e o aquífero poroso associado aos arenitos da Formação Açu, constituem um típico caso de aquíferos transfronteiriços dentro do território brasileiro, e representam uma importante fonte de água para a atividade agrícola na região, fortemente dependente da irrigação.

4.4.1 Sistema Aquífero Barreiras

Estudos hidrogeológicos foram realizados pela ANA nas regiões metropolitanas de Maceió (AL) (ANA, 2011) e Belém (PA) (ANA 2018), para as quais análises das razões isotópicas foram utilizadas como uma avaliação suplementar da análise qualitativa.

Na região metropolitana de Maceió (AL) foram coletadas amostras em 20 poços tubulares profundos, com valores de d^{18}O entre $-1,08$ e $-1,76\text{‰}$ (média $-1,41 \pm 0,19\text{‰}$) e de d^2H entre $-1,90$ e $+2,40\text{‰}$ (média $+0,29 \pm 1,31\text{‰}$), posicionadas acima da Reta Meteórica Global, mas próximos à composição dos Oceanos (0‰ para d^{18}O e d^2H). A conclusão dos estudos indica que a recarga do

aquífero é lenta, sujeita a evaporação antes da infiltração, e sugere que a recarga possa ocorrer a partir da água nas lagoas (ANA 2011).

Na cidade de Belém (PA) foram coletadas amostras de diversas unidades aquíferas utilizadas para o abastecimento, sendo 13 delas provenientes de poços com captação no Sistema Aquífero Barreiras. De acordo com o relatório, essas águas são geralmente mais enriquecidas que aquelas coletadas nos aquíferos subjacentes, apresentando claros efeitos de evaporação. A composição isotópica dessas águas apresenta valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -4,0 e -2,5‰ (média de -3,1‰) e para os valores de $\delta^2\text{H}$ entre -18,0 e -9,0‰ (média de -15,0‰) (ANA 2018).

Estudos foram realizados na região metropolitana de São Luís (MA), também com o objetivo de avaliar a qualidade e identificar as condições de recarga do aquífero. Apesar do intervalo de tempo entre as duas publicações (PEREIRA *et al.* 2004, BARROS *et al.* 2015), os resultados apresentados e as conclusões são coincidentes. Mesmo com as estações bem marcadas, a composição isotópica das águas subterrâneas apresenta pouca variação entre o período seco e o chuvoso, entretanto, esses valores indicam que a recarga acontece nos períodos de chuvas mais intensas (BARROS *et al.* 2015).

O município de Itarema, na Zona Costeira do Ceará, também foi alvo de estudo relacionado à qualidade das águas subterrâneas, com o intuito de auxiliar no planejamento da urbanização, juntamente com o manejo da água. A avaliação da composição isotópica em poços rasos do Aquífero Barreiras permitiu identificar três grupos: um com efeito quantidade marcado, o segundo com efeito de recarga direta atual e o outro com efeito de infiltração de água evaporada de mananciais superficiais (ROCHA 2015).

As pesquisas com isótopos estáveis em regiões costeiras são, em grande parte, para compreender a movimentação da água e o processo de salinização, associado ao avanço de cunhas salinas para o continente, devido ao aumento do consumo e uso desregulado das águas subterrâneas.

Processos de salinização e de recarga das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Barreiras foram estudados nas cidades de Fortim e Aracati, na região costeira do Baixo Jaguaribe no Ceará, com utilização dos isótopos estáveis. Os resultados mostraram que a composição isotópica das águas subterrâneas apresentou variação sazonal ($\delta^{18}\text{O}$ entre -4,12 e -0,29‰ no período chuvoso e -3,83 e +0,42‰ no período seco, e $\delta^2\text{H}$ entre -1,16‰ e

+7,47‰ no período chuvoso e -16,86 e +12,9‰ no período seco), entretanto os valores de excesso de deutério são semelhantes para as duas estações (~11‰), o que indica a inexistência de evaporação durante a recarga, que ocorreria preferencialmente durante a estação seca (CARACAS 2013).

4.4.2 Sistemas Aquíferos da Chapada do Apodi – Bacia Potiguar

Localizada na divisa entre os estados do Rio Grande do Norte e o Ceará, a Bacia Potiguar estende-se por cerca de 50.000 km², dos quais 45% emergem, e tem sua evolução associada ao processo de abertura e rifteamento da margem continental brasileira. Em seu arcabouço hidrogeológico são reconhecidas duas unidades aquíferas importantes para a região: Sistema Aquífero Açú (SAA) e o Sistema Aquífero Jandaíra (SAJ), o primeiro associado a sedimentos fluviais da formação homônima, e o segundo associado a carbonatos depositados em plataforma de mar raso (MIRANDA 2011). Buscando compreender as relações existentes entre as águas superficiais e as águas subterrâneas do SAJ, GOMES *et al.* (2007) utilizaram as razões isotópicas como traçadores. Os resultados indicaram que as águas subterrâneas são mais depletadas ($\delta^{18}\text{O}$ com média de -2,43 ± 0,1‰) que as águas superficiais ($\delta^{18}\text{O}$ com média de +1,6 ± 0,1‰), sugerindo que não existe uma conexão clara entre os rios e o aquífero. Entretanto, os valores da composição isotópica da precipitação na área ($\delta^{18}\text{O}$ com média de -3,2‰) sugerem a ocorrência de evaporação durante a recarga do SAJ. Os autores ainda observaram que o aquífero fluvial, associado a depósitos aluvionares ao longo do Rio Quirexé, é recarregado pela precipitação, especialmente nas regiões em que a pressão exercida pelo bombeamento das águas é menor.

No ano de 2010, a Agência Nacional de Águas (ANA) desenvolveu um trabalho de avaliação dos recursos hídricos subterrâneos e proposição de um modelo de gestão compartilhada para os aquíferos da Chapada do Apodi. As diferenças observadas nas composições isotópicas das águas subterrâneas indicam que o SAA armazena paleo-águas ($\delta^{18}\text{O}$ < -4‰) que não recebem recarga do ciclo hidrológico atual, como acontece com o SAJ ($\delta^{18}\text{O}$ > -4‰), e que a ocorrência de águas mais enriquecidas no SAA estaria provavelmente associada ao rebaixamento produzido pelo bombeamento excessivo nos poços de abastecimento público (ANA 2010).

A variação sazonal observada na composição isotópica das águas subterrâneas do SAJ mostra que a recarga ocorreria no início de janeiro, caracterizado por águas mais empobrecidas e valores menores de excesso de deutério, enquanto as amostras coletadas em setembro, mais enriquecidas e excesso de deutério inferior ao das amostras coletadas em janeiro, refletiriam o efeito da dissolução dos calcários (ANA 2010).

4.4.3 Sistemas Aquíferos da Cabo e Beberibe

Uma série de estudos foram realizados na Região Metropolitana de Recife (RMR), no intuito de compreender o processo de salinização na área. As avaliações se estenderam nos aquíferos profundos do Barreiras, o Cabo e o Beberibe, e no aquífero freático Boa Viagem. O primeiro estudo isotópico de COSTA FILHO *et al.* (1998) indica que a salinização dos aquíferos costeiros não ocorria pelo avanço da cunha salina. Segundo os autores, provavelmente os sais teriam sido originados em um processo de dissolução das rochas e/ou mistura com águas provenientes dos manguezais.

De acordo com PAIVA (2004), os aquíferos na planície da RMR são interconectados verticalmente, e mais vulneráveis a contaminações dos aquíferos freáticos, como por exemplo o Boa Viagem. As análises isotópicas indicaram que o rio Capibaribe atua como um caminho de aceleração da salinização dos aquíferos, com significativa participação das águas superficiais no processo de salinização.

O projeto de pesquisa franco-brasileiro Coqueiral (2012 a 2015) representa os estudos mais recentes na RMR. Seu principal objetivo foi compreender os processos de salinização e a qualidade da água na questão urbana, por meio de uma avaliação conjunta de diversos traçadores (gases nobres,

^{14}C , CFCs e SF₆, $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, $\delta^{11}\text{B}$, isótopos estáveis de H e O e C (CARY *et al.* 2015, CHATTON *et al.*

2016, BERTRAND *et al.* 2017). Os resultados do projeto corroboram em partes com as hipóteses levantadas por COSTA FILHO *et al.* (1998) e PAIVA (2004). As assinaturas químicas refletem a história e os caminhos percorridos pela água, sendo possível traçar os principais processos relacionados. As assinaturas isotópicas de Sr e B permitiram a identificação de uma transgressão marinha ocorrida durante o Pleistoceno. A região apresenta uma variedade de estratificações típicas de estuários com paleomangues, leques aluviais, camadas arenosas e argilosas (CARY *et al.* 2015). A dinâmica dos sistemas aquíferos foi recentemente afetada por proces-

so de mistura entre paleoáguas e águas modernas contaminadas, tendo como origem o aquífero livre Boa Viagem (CHATTON *et al.* 2016). Os autores notaram também que as intrusões salinas recentes ocorrem sob novas condições hidráulicas (modificação das direções de fluxos, causadas por intenso bombeamento) e por caminhos preferenciais através de paleocanais e paleomangues (formados na última transgressão marinha), estuários recentes e através do canal do Rio Capibaribe (CARY *et al.* 2015, CHATTON *et al.* 2016).

Quanto aos processos de recarga, os aquíferos rasos indicaram recarga por precipitação moderna seguido de processos evaporativos secundários. Em contraste, aquíferos profundos apresentam assinaturas mais enriquecidas do que os aquíferos recentes, sem significativa evaporação. Os padrões do excesso de deutério contrastam com as recargas usuais das paleoáguas em condições mais frias e úmidas do que diversos outros lugares do mundo, especialmente em ambientes subtropicais (BERTRAND *et al.* 2017).

4.5 Estudos isotópicos na Província Mantiqueira

A Província Mantiqueira representa uma unidade geotectônica localizada a leste dos crátons São Francisco e Rio de La Plata/Paraná, com rochas magmáticas e metamórficas de idades que vão do final do Neoproterozoico até início do Paleozoico. Estende-se por cerca de 3.000 km com orientação NNE–SSW ao longo da costa atlântica, de Montevidéu (Uruguai) ao sul da Bahia (Figura 5). Seu arcabouço hidrogeológico compreende uma série de aquíferos fraturados associados às unidades geológicas aflorantes, e os estudos hidrogeológicos realizados visam, essencialmente, a caracterização de estâncias hidrotermais presentes na região e a compreensão dos processos de recarga em diversas localidades.

As estâncias hidrotermais do sul de Minas Gerais foram alvo de dois estudos recentes, nos quais os isótopos estáveis de H e O foram utilizados em conjunto com outros dados hidroquímicos para se estabelecer as condições de ocorrência da mineralização dessas águas. SOLER & BONOTTO (2020) utilizaram isótopos estáveis de O e H combinados ao de S para compreensão de processos de circulação natural e recarga em fontes de águas termais e minerais. A variação isotópica encontrada nas águas subterrâneas foi de -14,1 a -5,7‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e -66,5 a -31,5‰ para o $\delta^2\text{H}$, alinhando-se à reta meteórica global, sem uma relação direta entre a composição isotópica e algum efeito de altitude.

Outro estudo de caráter técnico foi efetuado com o intuito de fazer a caracterização da origem das águas minerais do circuito das águas de Minas Gerais. Com ênfase nos parques hidrotermais de Caxambu, Cambuquira-Marimbeiro, Contendas e Lambari, foi utilizada uma série de traçados, dentre os quais isótopos estáveis de H e O de amostras coletadas em diferentes campanhas, para identificar diferentes origens para as águas minerais (interação água-rocha e fluxo), bem como seu tempo de residência (PEDROSA-SOARES *et al.*

2018). Uma das boas iniciativas desse estudo foi a coleta de amostras da precipitação ao longo de um ano (2017-2018), como forma de se obter valores de referência para as águas subterrâneas e das fontes da região.

Para todas as localidades foram identificadas fontes, algumas delas carbogassosas, com águas de circulação mais profunda, com composição isotópica mais depletada que a média da precipitação local ($d^{18}O < -7,5\%$), bem como fontes de circulação mais rasa, com composição isotópica próxima da composição média da precipitação local. Algumas fontes apresentam a possibilidade de mistura entre águas recentes e paleoáguas, evidenciada pela variação sazonal na composição isotópica dessas fontes (PEDROSA-SOARES *et al.* 2018).

Valores de $\delta^{18}O$ foram utilizados junto aos de trítio para identificação das fontes e mistura de águas subterrâneas, e interconexão com os rios presentes em Poços de Caldas (MG) (MINARDI & BOMTEMPO 2000).

Com vistas a investigar os possíveis impactos nas águas subterrâneas em área próxima a uma antiga mina de urânio devido a drenagem ácida, ALBERTI (2017) realizou um estudo no qual utilizou isótopos de O e H para fornecer informações sobre os fluxos subterrâneos e suas origens, identificando fluxos mais rasos, com possibilidade de relação com a drenagem ácida existente na área, e amostras com circulação mais profundas, sem indícios de contaminação. Misturas entre essas águas também foram encontradas.

Na bacia do Rio Itapemirim, no estado do Espírito Santo, com o objetivo de compreender os processos de recarga, NEVES *et al.* (2016) e OLIVEIRA *et al.* (2019) identificaram processos de recarga homogênea com assinaturas que indicam recarga recente e rápida, devido a semelhança entre as assinaturas das águas subterrâneas e da chuva.

Em estudo visando a caracterização hidrogeológica das águas subterrâneas do aquífero cris-

talino na cidade de Porto Alegre (RS), SANTOS (2017) observou que as águas subterrâneas apresentam variação entre $-5,01$ e $-4,26\%$ para o $\delta^{18}O$ e $-37,3$ e $-22,9\%$ para o δ^2H , e a variação estaria associada a processos de recarga rápida, além de controles geogênicos e antropogênicos nas águas subterrâneas.

Com objetivos semelhantes, GOMES (2012), realizou a caracterização de pequenas unidades sedimentares na cidade do Rio de Janeiro (RJ) (Aquíferos Macacu, Aluvial-Lacustrino e Fluvial-Marinho). A variação isotópica encontrada nas águas subterrâneas foi de $-6,40$ a $-3,64\%$ para o $\delta^{18}O$ e $-40,6$ a $-19,7\%$ para o δ^2H . O autor identificou zonas de recarga e descarga e processo de recarga indireta proveniente do aquífero fraturado, recarga direta da chuva e mistura entre a recarga direta e intrusão marinha.

Diversos estudos empregando isótopos de H e O também foram realizados na cidade de São Paulo (DIAS 2005, VIVIANI-LIMA 2007, MARTINS 2008, PINO 2009, SILVA 2018) e no interior do estado de São Paulo (AYER *et al.* 2016, ENGELBRECHT 2017, CORRÊA 2019), investigando os processos de recarga no aquífero sedimentar e/ou cristalino com o intuito de identificar a origem das águas e a vulnerabilidade dos aquíferos urbanos. A variação geral das composições isotópicas encontradas nas águas subterrâneas por esses autores foi de -8 a $-2,5\%$ para o $\delta^{18}O$ e -54 a -21% para o δ^2H .

Os resultados encontrados nesses estudos destacam-se por descrever processos de recarga rápida ou recente e um curto período de residência (ENGELBRECHT 2017, SILVA 2018). Em alguns casos, os resultados indicaram que a alteração na composição isotópica foi causada pela influência da urbanização, em que a recarga indireta por vazamento da rede de distribuição representa uma importante contribuição (DIAS 2005, VIVIANI-LIMA 2007, MARTINS 2008, SILVA 2018).

Na região litorânea do estado de São Paulo, os isótopos estáveis foram usados para compreender os processos de descarga subterrâneas na interface entre o continente e o oceano, no aquífero cristalino (POVINEC *et al.* 2008a, b). A variação das composições isotópicas encontradas nas águas subterrâneas foi de $-3,2$ a $0,49\%$ para o $\delta^{18}O$ e -14 a $-3,9\%$ para o δ^2H . Os isótopos estáveis mostraram uma boa separação das águas subterrâneas e do mar.

Um estudo voltado para a compreensão dos processos de recarga no meio cárstico foi realiza-

do por CRUZ *et al.* (2005). Os autores utilizaram amostras de água do solo e dos gotejamentos da caverna para detalhar a origem e tempo de movimentação da água. A variação das composições isotópicas encontradas nas águas subterrâneas foi de -5,8 a -4,36% para o $\delta^{18}\text{O}$. A combinação de diferentes fontes permitiu identificar os processos de recarga, identificados por curto tempo de residência e concentrados no período úmido.

4.6 Estudos isotópicos na Bacia do Paraná

As bacias do Paraná e Chacoparanaense apresentam extensão superior a 1.400.000 km², com espessura máxima de 7.000 metros de rochas sedimentares e ígneas, cujo registro estratigráfico estende-se do Ordoviciano Superior ao Cretáceo Superior, compreendendo, segundo MILANI (1997), seis supersequências: Rio Ivai (RI), depositada durante o período compreendido entre o Ordoviciano e o Siluriano; Paraná (P), de idade Devoniana; Gondwana I (GI), depositada durante o Carbonífero – Eo-Triássico; Gondwana II (GII), depositada entre o Meso e Neo-Triássico; Gondwana III (GIII), de idade neojurássica a eocretácea; e Bauru (B), de idade neocretácea. Segundo este autor, as três primeiras sequências correspondem a grandes ciclos transgressivos paleozoicos, e as demais são representadas por pacotes sedimentares continentais, com intenso magmatismo associado.

A esse quadro litoestratigráfico se associam importantes unidades aquíferas, utilizadas para o abastecimento da população e, em função de sua importância socioeconômica, é a província estrutural em que se concentra a maior parte do conhecimento hidrogeológico do país, com estudos sendo realizados desde o início da década de 1980 (KIRCHHEIM *et al.* 2019). As principais unidades aquíferas estão associadas às unidades litoestratigráficas de idade mesozoica (Sistema Aquífero Bauru, Sistema Aquífero Serra Geral e Sistema Aquífero Guarani), e especialmente no estado de São Paulo, as unidades Permo-Carboníferas (Sistema Aquífero Tubarão).

4.6.1 Sistema Aquífero Rio Bonito (SARB) Com a

finalidade de se compreender as condições de fluxo subterrâneo e a influência da presença de minas de carvão em porções das bacias hidrográficas dos rios Araranguá e do Tubarão, e integralmente na Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga, localizadas no extremo sul do estado de Santa Catarina (SC), HOELZEL (2018) co-

letou amostras de águas subterrâneas do Sistema Aquífero Rio Bonito (SARB) e encontrou uma grande variabilidade nos valores de d^2H e d^{18}O , respectivamente de -31,3 a -19,1‰ e de -7,02 a -3,94‰, sem fazer inferências em relação aos controles responsáveis por essa variação.

4.6.2 Sistema Aquífero Tubarão (SAT)

O primeiro estudo hidrogeológico, no qual amostras de água subterrânea do SAT tiveram seu conteúdo isotópico analisado, remonta aos anos de 1990, quando DINIZ (1990) coletou amostras em 10 poços na cidade de Tietê (SP), em duas estações distintas (seca e chuvosa), e encontrou valores para d^2H entre -59,8 e -42,1‰ e para d^{18}O entre -8,84 e -7,11‰, observando pouca variação entre as campanhas e que as amostras posicionavam-se acima da Reta Meteorica Global, concluindo que as porções mais profundas do aquífero seriam recarregadas ao longo de todo o ano, o que posteriormente se provou uma interpretação errônea.

Em estudo em escala regional, realizado na porção central da área de afloramentos do SAT, VIDAL (2002) encontrou valores semelhantes aos de DINIZ (1990) para d^2H (entre -69,77 e -42,11‰) e para d^{18}O (entre -9,44 e -6,50‰), posicionadas acima da Reta Meteorica Global. O autor não observa correlações significativas entre os valores de d^{18}O e diversos parâmetros hidroquímicos, apenas com o pH ($r = -0,66$) e com a $\text{SiO}_2(\text{aq})$ ($r = 0,60$), indicando uma tendência a águas mais enriquecidas nas regiões de recarga e uma depleção progressiva com o aumento da salinidade, associando esse processo a interação entre rocha e água.

EZAKI *et al.* (2016), utilizando dados hidroquímicos e isotópicos (isótopos estáveis de H e O e ^{14}C), avaliaram as águas subterrâneas do SAT nas Unidades de Gestão de Recursos Hídricos (UGRHI) 5 (PCJ - Piracicaba, Capivari e Jundiá) e em parte da UGRHI 10 (Sorocaba/Tietê), localizadas no centro do estado de SP, e associaram águas com valores isotópicos mais enriquecidos com tempos de residência inferiores a 10.000 anos; e valores mais empobrecidos a águas mais antigas que 10.000 anos.

Localmente, o SAT também foi estudado por CORRÊA (2019) na Estação Ecológica de Mogi-Guaçu (SP), com o objetivo de avaliar as características hidráulicas da planície aluvionar do Rio Mogi-Guaçu em distintos períodos chuvosos (Out/2015 e Mar/2016). A autora destaca que a assinatura isotópica do aquífero na região é semelhante à da precipitação, inferindo que as águas do

SAT possuem origem pluvial e curto tempo de residência, e que períodos mais chuvosos produzem assinaturas isotópicas mais empobrecidas do que o período menos chuvoso.

EZAKI *et al.* (2020) propõem o modelo isotópico/hidrogeológico regional mais relevante do SAT no estado de São Paulo, uma vez que associam a assinatura isotópica de O e H com tempos de residência estimados por ^{14}C e a hidroquímica do aquífero. Os autores determinaram que a assinatura isotópica do SAT varia de $-9,24$ a $-6,81\text{‰}$ para d^{18}O e entre $-63,5$ a $-40,6\text{‰}$ para d^2H ; com valores de excesso de deutério entre $8,84$ a $14,76\text{‰}$. Foi observada uma distinção entre a assinatura isotópica das águas rasas e jovens (< 5.000 anos) e das águas profundas e antigas (> 20.000 anos), encontradas nas porções onde o SAT se encontra confinado pelo Grupo Passa Dois.

As assinaturas isotópicas das águas jovens são mais enriquecidas ($\text{d}^{18}\text{O} = -7,49 \pm 0,43\text{‰}$) e apresentam maior excesso de deutério médio ($12,51 \pm 1,22\text{‰}$), enquanto para as águas mais antigas, as assinaturas são mais empobrecidas ($\text{d}^{18}\text{O} = -8,34 \pm 0,62\text{‰}$) e possuem menor excesso de deutério médio ($11,47 \pm 1,41\text{‰}$). A diferença de excesso de deutério indica as diferentes condições climáticas da recarga dessas águas: águas mais jovens representam a precipitação atual e águas mais antigas possuem influência do efeito da quantidade em áreas tropicais, associada a atuação da ZCAS.

4.6.3 Sistema Aquífero Guarani (SAG) Estudos

hidrogeológicos utilizando isótopos estáveis de H e O para a compreensão das condições de circulação das águas subterrâneas no Sistema Aquífero Guarani (SAG) vêm sendo realizados regularmente desde a década de 1980 (KIRCHHEIM *et al.* 2019), fazendo com que o SAG talvez seja a unidade aquífera para a qual os isótopos estáveis mais tenham contribuído, uma vez que a maior parte dos estudos hidroquímicos realizados incorporou determinações dos valores de d^2H e d^{18}O como atividade de rotina. Esse grande número de estudos realizados deve-se especialmente a sua importância como fonte de abastecimento para cerca de 90 milhões de pessoas que vivem sobre sua área de ocorrência (OEA 2009).

Uma excelente síntese a respeito do desenvolvimento das aplicações de técnicas isotópicas e sua associação com a evolução do conhecimento hidrogeológico do SAG foi realizada por KIRCHHEIM *et al.* (2019), que estabeleceram em três fases o desenvolvimento da aplicação dessas técnicas, as-

sociadas às constantes atualizações do modelo hidrogeológico regional, decorrente da ampliação do conhecimento. Os autores também apontam que com a evolução do conhecimento hidrogeológico, a aplicação de isótopos de H e O também passou a abranger áreas geográficas maiores do aquífero, culminando com o Projeto Aquífero Guarani (OEA 2009), durante o qual extensa campanha de amostragem e compilação de resultados isotópicos de estudos anteriores, foram realizadas.

As primeiras determinações isotópicas em águas do SAG foram realizadas por MATSUI (1971), já indicando a importância do aquífero no contexto hidrogeológico brasileiro. Os primeiros estudos em escala regional foram realizados no estado de São Paulo, no início da década de 1980, por GALLO & SINELLI (1980) e SILVA (1983), esse último retomado posteriormente por KIMMELMANN *et al.* (1986, 1989, 1995). Esses trabalhos pioneiros, além das informações advindas dos dados dos isótopos de H e O, integraram essas informações com dados hidroquímicos e determinações de tempos de residência (^3H e ^{14}C), e foram agrupados nas fases I e II por KIRCHHEIM *et al.* (2019).

A partir desses estudos foi possível a elaboração de um primeiro esboço para a distribuição espacial para os valores de d^{18}O nas águas do SAG. A porção confinada do SAG no estado de São Paulo concentra os valores mais depletados (d^{18}O entre $-8,1$ e $-9,8\text{‰}$), enquanto nas porções próximas à faixa de afloramentos no estado do Mato Grosso do Sul, as águas subterrâneas apresentam valores de d^{18}O entre $-5,7$ e $-6,8\text{‰}$, próximos a composição isotópica da precipitação. Essas variações, além de evidenciar a origem meteórica dessas águas, indicavam condições climáticas distintas para a recarga, possivelmente associadas a climas mais frios relacionados ao Máximo Glacial ocorrido há cerca de 40-50.000 anos (SILVA 1983; KIMMELMANN *et al.* 1986, 1989).

Posteriormente, de acordo com KIRCHHEIM *et al.* (2019), uma terceira fase consolida a utilização conjunta de informações isotópicas com dados hidrogeoquímicos, como ferramentas de avaliação das condições de fluxo das águas subterrâneas do SAG. O marco inicial dessa fase é o trabalho de SRACEK & HIRATA (2002), que retoma os dados de SILVA (1983). Novas amostras coletadas na porção norte do SAG (São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Goiás e Paraná) apontam uma similaridade da composição isotópica das águas do SAG, tanto em sua zona confinada, quando na

área de recarga, com a composição isotópica da precipitação da estação chuvosa (GASTMANS *et al.* 2010a, b). Estudos localizados ao longo de linhas de fluxo predeterminadas e com a utilização de outros traçadores foram realizados por SOLER & BONOTTO (2014), BONOTTO & ELLIOT (2017) e ELLIOT & BONOTTO (2017).

Esses estudos, em consonância com os resultados apresentados pelo Projeto de Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guarani (PSAG - OEA 2009), mostram que águas mais enriquecidas em $d^{18}O$ e d^2H , com composição isotópica próxima a precipitação atual, são encontradas nas proximidades das áreas de recarga, enquanto águas mais empobrecidas nas porções confinadas (Figura 7). Essa distribuição também foi interpretada com

base em mudanças nas condições climáticas na época da recarga, que indicam temperaturas próximas a $20\text{ }^{\circ}C$ para as águas recentes, e temperaturas até $10\text{ }^{\circ}C$ inferiores e condições mais úmidas para as águas mais empobrecidas (GASTMANS *et al.* 2010a).

Com a incorporação de técnicas isotópicas em estudos de caracterização hidroquímica local, dados isotópicos também auxiliaram na compreensão da circulação das águas subterrâneas em áreas específicas do SAG, como por exemplo na região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, onde MARIMON *et al.* (2007) investigaram a origem de anomalias de flúor, ou na região de São Carlos, em que águas mais depletadas que a precipitação atual indicaram a existência de uma compartimentação

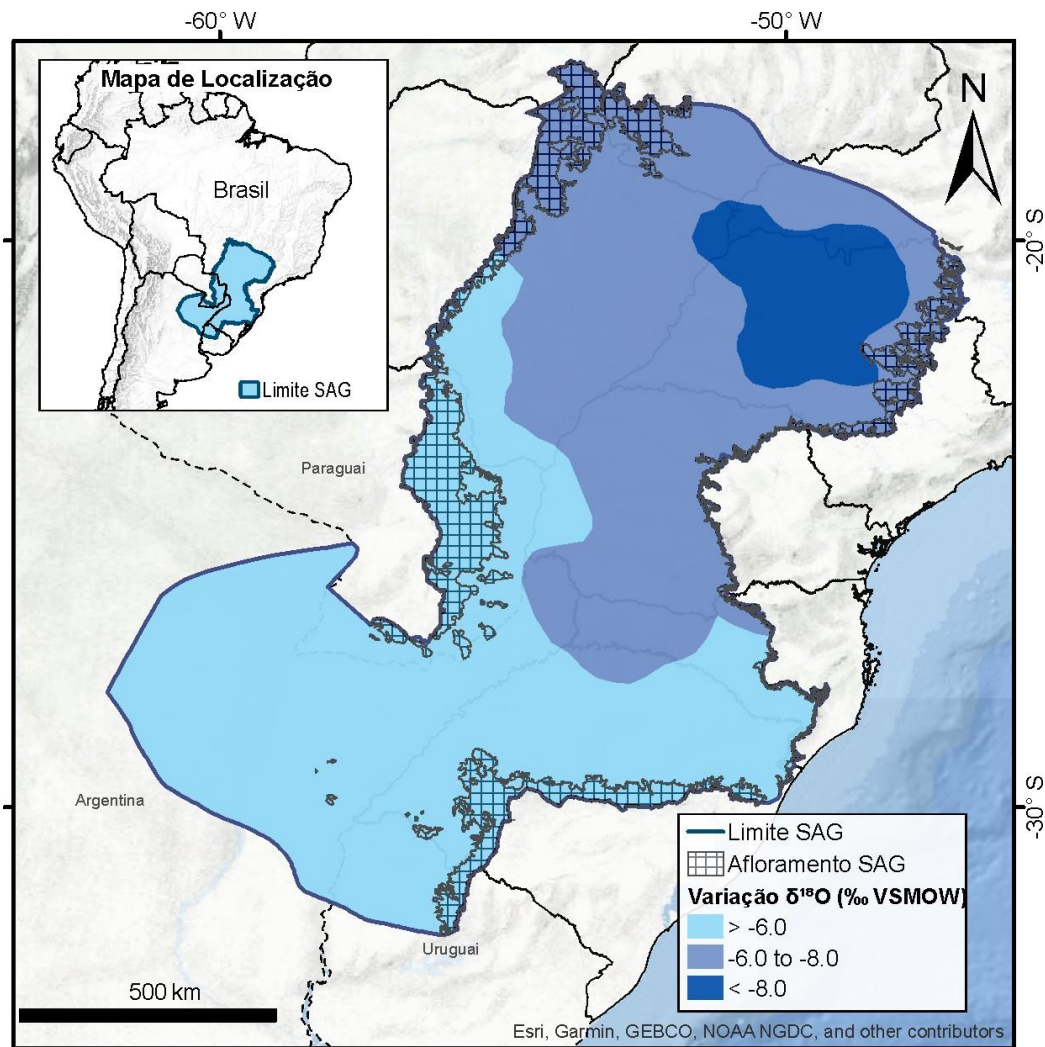


FIGURA 7 – Distribuição espacial da composição isotópica das águas subterrâneas no SAG (dados compilados de diversos trabalhos).

local ocasionada pela intrusão de diabásios, interferindo nas condições de fluxo das águas subterrâneas no SAG (LEITE 2019).

As interações entre águas subterrâneas e superficiais em uma bacia hidrográfica nas áreas de afloramento do SAG, no estado de São Paulo, foram estudadas por BATISTA *et al.* (2018) e BATISTA (2019), que mostraram que a variação temporal nos valores de excesso de deutério é a mesma para as águas subterrâneas e as águas superficiais, indicando além da grande conexão entre os dois reservatórios, a ocorrência de processos evaporativos durante a recarga.

O estudo regional com o objetivo de se determinar a vulnerabilidade natural à contaminação em áreas de afloramento (recarga) do SAG, realizado pela Agência Nacional de Águas (ANA 2016), incorporou dados isotópicos mostrando a grande variação ($d^{18}O$ entre -7,29 e -4,15‰, d^2H entre -50,4 e -19,6‰), com tendência a empobrecimento das águas subterrâneas, cuja recarga está associada a influência da ZCAS, na porção norte do SAG, enquanto as águas mais enriquecidas estão localizadas nas região sul das áreas de recarga. Essa conexão entre a recarga e grandes figuras climáticas foi também aventada por GASTMANS *et al.* (2017b) e por CHANG *et al.* (2020).

4.6.4 Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) Em

função da possibilidade de interação e fluxos entre as diversas unidades hidrogeológicas da Bacia do Paraná, os principais estudos isotópicos realizados no Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) objetivaram sempre buscar compreender a conexão entre o SASG e os aquíferos sobrejacente e subjacente, respectivamente, o Sistema Aquífero Bauru (SAB) e o Sistema Aquífero Guarani (SAG). Na região de Araguari (MG), MINARDI *et al.* (2008) avaliaram a relação entre o SAB e SASG, demonstrando que o efeito da altitude na região produz as diferenças isotópicas entre os aquíferos, com um empobrecimento das águas do SASG de -0,43‰ em $d^{18}O$ a cada 100 m.

A relação entre as águas subterrâneas do SASG e o aquífero sobrejacente, o SAG, é um tema amplamente discutido, uma vez que não há um consenso quanto a conexão entre as unidades (FERNANDES *et al.* 2011, REGINATO *et al.* 2013, GASTMANS *et al.* 2017c, dentre outros). Neste sentido, WAHNFRIED (2010), utilizando isótopos de O e H, observou que a mistura entre o SASG/SAG na região de Bonfim Paulista (SP) é pouca ou nenhuma. Entretanto, em um es-

tudo regional que buscou avaliar as anomalias de flúor no SASG no estado do Rio Grande do Sul (RS), NANNI *et al.* (2013) indicam que as assinaturas isotópicas do SASG possuem grande contribuição das águas do SAG, mesmo em locais onde há maior espessura dos basaltos, devido ao intenso sistema de fraturas, produzindo assinaturas do SASG pouco mais empobrecidas que as do SAG.

As relações de fluxo entre o SASG e o SAG também foram estudadas por PAIVA (2014), procurando compreender os processos de descarga submarina desses aquíferos em estuário próximo à divisa dos estados de Rio Grande do Sul (RS) e Santa Catarina (SC). O autor, ao observar assinaturas isotópicas semelhantes e características hidroquímicas distintas entre as águas subterrâneas e o estuário marinho subterrâneo, comprovou a descarga dos aquíferos no mar.

Além dos trabalhos de NANNI *et al.* (2013) e PAIVA (2014) no estado do RS, o comportamento isotópico do SASG, em conjunto com dados hidroquímicos, foi avaliado em alguns estudos locais, como por BORTOLIN (2014) na região de Carlos Barbosa (RS) e FREITAS (2016) na região do Alto do Rio Uruguai (divisa RS e SC). BORTOLIN (2014) observou que a circulação ativa do SASG se encontra em profundidades de até 30 m, com grande influência de recarga recente até 100 m, e maior enriquecimento isotópico em poços com mais de 70 m de profundidade. Enquanto FREITAS (2016) constatou a circulação das águas subterrâneas do SASG associada aos sistemas de fratura dos basaltos e a valores isotópicos mais empobrecidos, entre 1,1 e 1,5 km de profundidade, podendo alcançar até 3 km.

A composição isotópica das águas subterrâneas do SASG no RS apresenta grande variabilidade espacial. BORTOLIN (2014) encontrou valores entre -8,93 e -3,41‰ para o $d^{18}O$ e -49,71 e -23,87‰ para d^2H , mais empobrecidos que os encontrados regionalmente por NANNI *et al.* (2013), entre -5,7 e -4,2‰ para o $d^{18}O$ e -37 a -24,2‰ para o d^2H .

No estado de São Paulo, as águas do SASG apresentam assinatura isotópica entre e -8,9 a -5,3‰ para o $d^{18}O$ e -61,31 a -31,64‰ para o d^2H (GASTMANS *et al.* 2016, GASTMANS *et al.* 2017c). Nestes importantes trabalhos regionais, os autores associam a variação temporal e espacial do ^{18}O e 2H a diferentes condições climáticas da recarga, relacionada à intensidade do sistema de monções (Sistema da Monção Sul-Americana – SASM) e a migração da ZCIT (GASTMANS *et al.*

2016) e à influência da ZCAS, que produz assinaturas isotópicas mais empobrecidas em águas rasas (GASTMANS *et al.* 2017c).

4.6.5 Sistema Aquífero Bauru (SAB)

As primeiras determinações isotópicas nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru (SAB) remontam aos estudos conduzidos por KIMMELMANN *et al.* (1989), que apresentaram alguns resultados para as águas do SAB, apesar do trabalho ter como objetivo a caracterização isotópica do Aquífero Botucatu, atualmente SAG.

Os primeiros levantamentos regionais foram feitos no início dos anos 2000. BARISON (2003) realizou um estudo hidrogeoquímico na área de ocorrência do SAB ao sul do rio Tietê, no estado de São Paulo, e encontrou variações entre -9,05 e

-5,67‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ de -65,50 a -39,80‰ para o $\delta^2\text{H}$, nas águas subterrâneas do SAB, posicionadas abaixo da Reta Meteorica Global, mas com valores médios próximos às das águas do rio Tietê.

Com a maior utilização de dados isotópicos, inúmeros grupos de pesquisa incorporaram essas informações aos seus estudos. MALDANER (2010) utilizou os isótopos de H e O, em conjunto com isótopos radiogênicos, para determinar as distintas contribuições de águas no SAB na área urbana de Urânia (SP), identificando que entre 8 e 49% das águas rasas do SAB contribuem nas águas profundas, destacando a vulnerabilidade à contaminação do aquífero. CRESPI (2013) e RIOS (2016) fizeram uso das assinaturas isotópicas de oxigênio e hidrogênio visando determinar a origem das anomalias de bário nas águas subterrâneas do SAB em Gália (SP) e ao longo do Espigão de Marília (SP), respectivamente. CRESPI (2013) define que as anomalias de bário são de origem natural, associadas aos carbonatos da Formação Marília; origem também comprovada por RIOS (2016).

Além da caracterização da anomalia de bário, CRESPI (2013) observou que as águas do Aquífero Marília são mais enriquecidas, com composição isotópica variando entre -7,11 e -7,43‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e -43,57 a -49,61‰ para o $\delta^2\text{H}$, enquanto as águas do Aquífero Adamantina, são mais empobrecidas, com composição isotópica variando entre -8,55 e -8,74‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e -50,68 a -60,26‰ para o $\delta^2\text{H}$.

Em estudo de caráter regional STRADIOTO & CHANG (2015) observam que para o SAB, as assinaturas isotópicas variam entre -8,9 e -5,5‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e -62,5 a -25,4‰ para o $\delta^2\text{H}$, com um claro zoneamento regional, indicado pelo enriquecimento das águas subterrâneas do Aquífero Caiuá

na borda sudeste do estado, com composições isotópicas variando entre -7,0 e -5,5‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e -42 a -32‰ para o $\delta^2\text{H}$. O empobrecimento das águas do SAB ocorre no sentido das bordas norte e leste/sudeste do estado, associado às assinaturas dos aquíferos Santo Anastácio e Marília (a norte e leste/sudeste) e do Aquífero Adamantina (centro e norte).

NOGUEIRA SANTOS *et al.* (2019) observam o controle climático sobre a recarga e sua influência na composição isotópica do SAB e SAG nos estados de SP, MS e PR. Os autores identificam um eixo NW-SE que separa a área de estudo a sul, associada a chuvas convectivas e a assinaturas mais enriquecidas (média de -5,36‰ $\delta^{18}\text{O}$ e -30,45‰ $\delta^2\text{H}$); e a norte, associada a chuvas estratiformes e a ausência da manifestação da ZCAS durante o período estudado, produzindo valores mais empobrecidos (média de -6,53‰ $\delta^{18}\text{O}$ e -41,2‰ $\delta^2\text{H}$).

4.7 Estudos isotópicos na Província do Parnaíba

Na Província Parnaíba encontram-se alguns aquíferos emblemáticos do território nacional: Serra Grande e Cabeças, no estado do Piauí, que apesar da sua importância e da produtividade dessas unidades, foi objeto de poucos estudos empregando isótopos de H e O, realizados no final da década de 1990.

Com o objetivo de se compreender os processos de recarga e circulação das águas subterrâneas nessas unidades, BATISTA *et al.* (1998) e CARNEIRO *et al.* (1998) encontraram composições isotópicas para as águas subterrâneas variando entre -5,5 e -2,3‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e -33,5 a -10,8‰ para o $\delta^2\text{H}$, indicando a existência de águas mais antigas, conforme já apontado por STUTE *et al.* (1995), e águas mais jovens associadas a processos de recarga mais rápidos, com composição isotópica próxima à da precipitação.

4.8 Estudos isotópicos na Província do Recôncavo-Tucano

Estudo realizado nos aquíferos sedimentares Barreiras e São Sebastião, na região metropolitana de Salvador, com intuito de identificar a inter-relação entre águas de rios, chuva e subterrânea, encontrou composições isotópicas médias no Aquífero São Sebastião (semiconfinado) de -2,2‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e 1‰ para $\delta^2\text{H}$, enquanto o Aquífero Barreiras (livre) apresentou valores de -1,1‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e -5‰ para $\delta^2\text{H}$. Esses valores indicam que não existe conexão entre as unidades, mas que o

Aquífero Barreiras contribui efetivamente com a manutenção do fluxo de base do rio Joanes (-1‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e -0,7‰ para $\delta^2\text{H}$) (COSTA *et al.* 2007). PEREIRA (2009) avaliou outra importante unidade da Província, o Aquífero Marizal, e utilizando isótopos estáveis em conjunto com parâmetros hidrogeoquímicos para compreender os processos de recarga na Ilha de Itaparica, no litoral do estado da Bahia, encontrou razões isotópicas variando entre -1,8 a -0,7‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e entre 1,5 a 9,9‰ para o $\delta^2\text{H}$.

4.9 Estudos isotópicos na Província do São Francisco

Apesar da importância da bacia do rio São Francisco, estabelecida sob a Província Estrutural do São Francisco, estudos hidrogeológicos com a utilização de isótopos de H e O, essencialmente como ferramenta auxiliar na determinação da movimentação da água junto a outras aplicações hidrológicas e em grande parte geoquímicas, somente iniciaram-se em meados dos anos 2000, sobretudo, em estudos locais em 4 sistemas aquíferos: Bambuí, Salitre e Cristalino, e um estudo regional realizado no Sistema Aquífero Uruçuia-Areado, coordenado pela Agência Nacional de Águas (ANA 2020).

4.9.1 Aquífero Cárstico (Grupo Bambuí)

Dos aquíferos estudados, o Grupo Bambuí possui o maior número de artigos, com aplicações realizadas nos estados de Minas Gerais (MG) e Bahia (BA). O primeiro estudo isotópico disponível foi realizado no carste do Grupo Bambuí na região de Montes Claros (MG), com análises isotópicas de águas de subterrâneas, mananciais e rios, com valores mais depletados encontrados nas águas subterrâneas ($\delta^{18}\text{O} = -6,00\text{‰}$), refletindo a precipitação local (MINARDI & BOMTEMPO 2000).

No alto da Bacia do Rio Jequitibá, entre os municípios de Sete Lagoas e Prudente de Moraes (MG), também foram demonstradas brevemente as relações entre as águas subterrâneas e superficiais com o grau de evaporação que estas sofreram durante o seu fluxo (PIMENTA *et al.* 2017).

Englobando diferentes reservatórios (aquiíferos, cursos d'água e lagoas), um dos estudos de destaque para a região de MG, utilizou os isótopos estáveis para entender a dinâmica das fontes de recarga do aquífero cárstico urbano em Sete Lagoas (GALVÃO *et al.* 2017). Com médias de $\delta^{18}\text{O}$ pró-

ximas: -6,04‰ (ponderada pela precipitação) e -6,45‰ (água subterrânea), este aquífero urbano é recarregado diretamente pela precipitação local, por um período limitado de recarga, entre outubro a dezembro, com pouca interação entre água e rocha, durante a recarga. Na parte central da cidade, onde há contato entre o aquífero cárstico e depósitos não consolidados do Cenozoico, ocorre recarga de água proveniente dos lagos evaporativos (GALVÃO *et al.* 2017).

Também foi identificado que a água subterrânea da bacia hidrográfica do rio São Miguel, afluente do rio São Francisco, é derivada da recarga direta da precipitação local, durante o período chuvoso, bem como de áreas com recarga moderada, havendo interações diretas entre água subterrânea e superficial por meio do relevo cárstico, promovendo processos de recarga e descarga ao longo da bacia hidrográfica (LUCON 2018, LUCON *et al.* 2020).

Em um aquífero local na região norte da cidade de Belo Horizonte (BH), foi desenvolvida uma metodologia de análise isotópica de águas superficiais e subterrâneas, com intuito de agregar informações ao gerenciamento de bacias hídricas e aquíferos (AGUIAR 2015). Já para a região metropolitana de BH, foram analisadas as origens do fluxo de água subterrânea de nascentes com os isótopos estáveis, sendo apresentados dois grupos de nascentes com composição isotópica distinta: i) relacionado de maneira direta pela chuva recente; ii) associado a interação entre água de superfície e subsuperfície, com composição isotópica mais enriquecida, indicando que em períodos de seca ou escassez de água, as nascentes do primeiro grupo tenham seu fluxo diminuído (RIBEIRO *et al.* 2020).

Ainda no Grupo Bambuí, sob a região de entorno da Serra do Ramalho (BA), estudos demonstraram que as águas subterrâneas são recarregadas por chuvas locais, que não sofrem evaporação (GONÇALVES 2014, CARVALHO 2018), infiltrando rapidamente no relevo cárstico (CARVALHO 2018).

4.9.2 Aquífero Cristalino

Os aquíferos cristalinos da Bacia do São Francisco estão concentrados na região semiárida, e os isótopos estáveis foram utilizados como ferramenta de compreensão dos mecanismos de recarga e evaporação, em que águas subterrâneas mais enriquecidas estão relacionadas a uma maior evaporação, enquanto as mais empobrecidas à menor

evaporação durante a infiltração (SIMÕES FILHO *et al.* 2006, ARAÚJO *et al.* 2017). Além disso, também foi considerado o posicionamento das fraturas (menor fraturamento promove a recarga mais lenta, resultando em valores isotópicos mais negativos) como fator que determina a entrada de água nos poços (quanto menor a profundidade, maior a possibilidade de sofrer evaporação) (SIMÕES FILHO *et al.* 2006).

A evaporação associada ao processo de percolação da chuva através da zona não saturada, por um fluxo de pistão, proporciona o enriquecimento da água subterrânea em relação aos valores observados para a precipitação da estação chuvosa (ARAÚJO *et al.* 2017).

4.9.3 Aquífero Salitre

A maioria dos estudos elaborados para o Aquífero Salitre tem como principal interesse a problemática da salinização das águas subterrâneas na região central da Bahia, junto a Chapada Diamantina e a bacia do Irecê (BA). Apenas um estudo investigou a paleopluviosidade abrangendo diversas regiões do Nordeste Brasileiro, incluindo a área de ocorrência do Salitre.

A partir de registros de $\delta^{18}\text{O}$ e ^{13}C e das taxas de crescimento de espeleotemas datados pelo método U-Th, é possível relacionar as assinaturas de $\delta^{18}\text{O}$ da chuva junto às da água de gotejamento das estalagmites, uma vez que os valores de gotejamento refletem a assinatura isotópica de águas meteóricas (NOVELLO 2012). Assim, sobre os últimos ~3000 anos (Holoceno recente), valores de $\delta^{18}\text{O}$ das estalagmites variaram entre -7,8 e -2,3‰, refletindo os intervalos áridos desta região, podendo este dado ser utilizado como um importante índice climatológico para modelos de circulação regional e global (NOVELLO 2012).

A salinização das águas subterrâneas do aquífero Salitre, demonstrada pela variabilidade isotópica, tem como principais agentes: a interação com a sequência carbonática que caracteriza a Formação Salitre, a evaporação e a transpiração das plantas (NOSSA 2011, VILLANUEVA *et al.* 2014, SALLES *et al.* 2019, SANTOS *et al.* 2019). A variabilidade demonstrada é caracterizada por valores médios de águas subterrâneas idênticos ($\delta^{18}\text{O}$ = -3,1 e -3,2‰) em dois estudos distintos (NOSSA 2011, VILLANUEVA *et al.* 2014); estes valores são parecidos aos da precipitação ($\delta^{18}\text{O}$ = -3,2‰), que alimenta os aquíferos desta região durante a estação chuvosa (NOSSA 2011). Considerando as variações espaciais, foi demonstrado que o setor

leste deste aquífero é mais enriquecido que o setor norte-noroeste (NOSSA 2011), enquanto o setor norte é um pouco mais empobrecido que o setor sul da bacia do Salitre (SANTOS *et al.* 2019).

Ainda sobre a área de abrangência da Chapada Diamantina, na bacia hidrográfica do Rio Jacuípe (BA), no trecho próximo a nascente, a contribuição predominante é da água subterrânea (principalmente durante o período seco), enquanto no trecho alto, o escoamento é mantido, predominantemente, pela ocorrência de chuva (durante o período chuvoso) (FONTES *et al.* 2011). Para os sistemas de áreas úmidas do Pantanal dos Marimbus, foi determinado que a composição isotópica predominante destas áreas provém de águas pluviais, com águas divididas em dois grupos, caracterizadas pela evaporação e pela conexão com o sistema de drenagem do Rio Santo Antônio (LESSA FILHO 2017).

4.9.4 Sistema Aquífero Urucuia (SAU)

Na década de 2000 foram realizados estudos isotópicos no SAU, principalmente na Bacia Hidrográfica do Rio das Fêmeas no Estado da Bahia (NASCIMENTO *et al.* 2003), envolvendo coletas e comparações entre as assinaturas isotópicas de águas subterrâneas e águas superficiais. Esse estudo apontou similaridades isotópicas entre as assinaturas das águas subterrâneas e superficiais, fato que estaria em acordo com as observações hidráulicas e resultantes da modelagem, sem, entretanto, se aprofundar nos processos relacionados a interação entre os compartimentos.

Mais tarde, estudos isotópicos realizados por LUZ *et al.* (2009) mostraram para as águas subterrâneas valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ de -4,4‰, enquanto os valores de $\delta^2\text{H}$ variaram entre -35,9‰ e -10,9‰ em setembro de 2001 e de -36,9‰ a -13,6‰ em junho de 2002. Os autores encontraram razões semelhantes para as águas superficiais, sendo que na estação seca os valores apresentaram-se agrupados, indicando que toda a contribuição das águas superficiais provém do fluxo de base subterrâneo. BARBOSA (2016) conduziu estudo amplo no SAU, no qual constava uma componente isotópica baseada em coletas de águas subterrâneas, águas de chuva e dos rios em diferentes estações. O objetivo do estudo foi utilizar informações isotópicas para complementar a avaliação hidroquímica e, assim, conceber modelo de circulação para a porção sul do SAU. O autor identifica um comportamento distinto da composição isotópica de acordo com sazonalidade. A composição isotópica das águas subterrâneas coincide com a da precipitação

nos períodos úmidos, ajustando-se com a RMG, o que permitiu associar a ocorrência de recarga direta a partir da infiltração dos excessos pluviais e efeitos secundários de evaporação. Em contrapartida, na estação considerada seca, as assinaturas isotópicas das águas subterrâneas diferem das águas superficiais, devido ao enriquecimento provocado pela evaporação. O autor nota uma transição entre estes dois extremos sazonais, em conclusão ligeiramente distinta dos estudos anteriores.

Finalmente, um amplo estudo regional, envolvendo o SAU e o SAA, foi coordenado pela ANA e utilizou os isótopos como ferramenta complementar na caracterização hidrogeoquímica (ANA 2017). Os resultados indicaram que para as águas subterrâneas os valores de $\delta^{18}\text{O}$ de variaram entre $-7,03\%$ e $+1,23\%$, enquanto os valores de $\delta^2\text{H}$, entre $-45,91\%$ e $+0,84\%$. A maioria das águas coletadas em nascentes e poços tem composição isotópica próxima à RMG, com amostras mais enriquecidas para o SAA em relação ao SAU, que pode ser relacionado a fatores climáticos da época de recarga e/ou misturas com águas dos outros aquíferos. Este fato também pode indicar uma rápida movimentação de recarga do aquífero.

Os estudos relacionados aos isótopos estáveis foram complementados por análises isotópicas de ^3H e ^{14}C , indicando idades desde submodernas (anterior a 1952) até águas com cerca de 3.000 anos. Cabe destacar que as amostragens podem refletir misturas de águas em um mesmo poço, ou seja, águas mais antigas na parte mais profunda do poço, com águas mais jovens na parte mais superficial do poço, interferindo assim nos resultados.

4.10 Estudos isotópicos na Bacia do Tocantins

Na região do Distrito Federal, ocorrem quatro unidades aquíferas: Sistema Aquífero Paranoá, Sistema Aquífero Canastra, Sistema Aquífero Bambuí e Sistema Aquífero Araxá (CAMPOS & FREITAS-SILVA 1998); diversos estudos foram realizados em função da importância das águas subterrâneas para a região.

O estudo isotópico pioneiro no Distrito Federal foi realizado por LOUSADA & CAMPOS (2011) que, utilizando isótopos estáveis de O e H, além de dados de trítio e concentrações de CFCs, avaliaram a origem e os tempos de residência das águas na região. Os valores $\delta^{18}\text{O}$ variam entre $-5,71$ e $-5,19\%$, indicando uma origem relacionada às precipitações locais ou em regiões próximas à bacia, com uma recarga que acontece de forma rápida.

As relações existentes entre as razões isotópicas de H, O e C possibilitaram a PACHECO (2012), compreender as relações de recarga e a interação da água com o solo na região do Distrito Federal. O autor encontrou valores médios nas águas subterrâneas para $\delta^2\text{H}$ de $-38,21 \pm 3,36\%$, e para o $\delta^{18}\text{O}$ de $-5,79 \pm 0,53\%$, alinhadas de acordo com a reta meteórica local, concluindo que os tempos de recarga dessas águas são provavelmente inferiores a seis meses, apontando para um sistema de águas recentes.

SOUZA (2013) fez um estudo na região de São Sebastião, também no Distrito Federal, coletando amostras de água subterrânea em 12 poços tubulares. Ela encontrou valores de $\delta^{18}\text{O}$ que variam de $-6,0$ a $-5,8\%$ em planos elevados e $-5,5$ a $-5,3\%$ em vales dissecados, já os valores de $\delta^2\text{H}$ variam de $-36,0$ a $-34,8\%$ em planos elevados e $-34,1$ a $-33,0\%$ em vales dissecados. Essa variação possibilitou a autora concluir que a origem da recarga da água subterrânea nessa região é meteórica, identificando que essa água sofre influência da baixa umidade do ar e dos efeitos da evaporação da chuva antes de atingir o solo.

Na Chapada dos Veadeiros (GO), localizada próximo ao Distrito Federal, ocorrem três sistemas aquíferos de domínio fraturado: Sistema Aquífero Araí, Sistema Aquífero Traíras e Sistema Aquífero Paranoá, este último também abrange a área do Distrito Federal. JUNQUEIRA (2020) encontrou valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre $-6,35$ e $5,27\%$ e $\delta^2\text{H}$ entre $-38,02$ e $31,14\%$, comparando os valores com a precipitação e a reta meteórica de Brasília. A partir dessa análise, a autora pode confirmar que houve longo tempo de interação água-rocha nesse local; além disso, ao combinar esses dados com dados hidroquímicos, foi possível confirmar a hipótese da existência de um regime de fluxo hidrogeológico regional que explica o hidrotermalismo da região estudada.

RAPOSO (2011) fez uma caracterização do aquífero associado ao Complexo Alcalino-Carbonático do Barreiro, na cidade de Araxá (MG), e para isso utilizou hidroquímica e isótopos ambientais em uma parte de seu estudo, para poder identificar diferentes populações de águas. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ encontrados variaram de $-10,2$ a $-5,2\%$ e os valores de $\delta^2\text{H}$ variaram de $-69,1$ a $-40,5\%$. O autor identificou três populações de águas, uma associada ao aquífero granular, semiconfinado, que ocorre no interior do complexo carbonático, outra com forte interferência do metassomatismo manifestado pelo anel de quartzitos fenetizados e retrata as águas da borda oeste do complexo e uma terceira, composta por águas mesotermiais.

Em Tocantins, no entorno do município da Lagoa da Confusão, SOUSA (2018) encontrou valores de $\delta^2\text{H}$ nas águas subterrâneas entre -21,2 e -14,6‰ e valores para $\delta^{18}\text{O}$ entre -3,98 e -3,0‰. Já nas águas superficiais (rio Urubu e Lagoa da Confusão), os valores são regularmente mais enriquecidos, indicando a ocorrência de processos evaporativos. Em relação às águas subterrâneas, o autor aponta que o aquífero cárstico local favorece uma rápida circulação da água, e que existe uma possível interação entre as águas superficiais e subterrâneas, mostrando que os recursos hídricos superficiais são abastecidos pelas águas subterrâneas em períodos de estiagem.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS – OPORTUNIDADES E PERSPECTIVAS FUTURAS DE SUA UTILIZAÇÃO

Em uma primeira análise conjunta de informações isotópicas sobre as águas subterrâneas dos aquíferos brasileiros, é possível se constatar a rela-

ção existente entre aspectos climáticos e geográficos e a composição isotópica das águas subterrâneas. A figura 8 foi construída de forma a permitir essa análise comparativa entre os aquíferos.

De maneira geral observa-se um empobrecimento relativo das águas subterrâneas de Sul para Norte. Os aquíferos das regiões Norte e Nordeste possuem águas subterrâneas mais enriquecidas quando comparados com os aquíferos da Bacia do Paraná, com composições isotópicas bastante próximas às médias das precipitações, indicando, como apontado por diversos autores, que a precipitação influi diretamente na composição isotópica das águas subterrâneas, e que nos aquíferos mais rasos existe uma sazonalidade muito grande, reflexo da rápida infiltração da chuva. Além disso, deve-se salientar os efeitos do clima semiárido nas águas subterrâneas dos aquíferos localizados na região Nordeste, indicados pela posição relativa abaixo da reta meteórica global.

Na região Norte é notório também o efeito da continentalização sobre a composição isotópica tan-

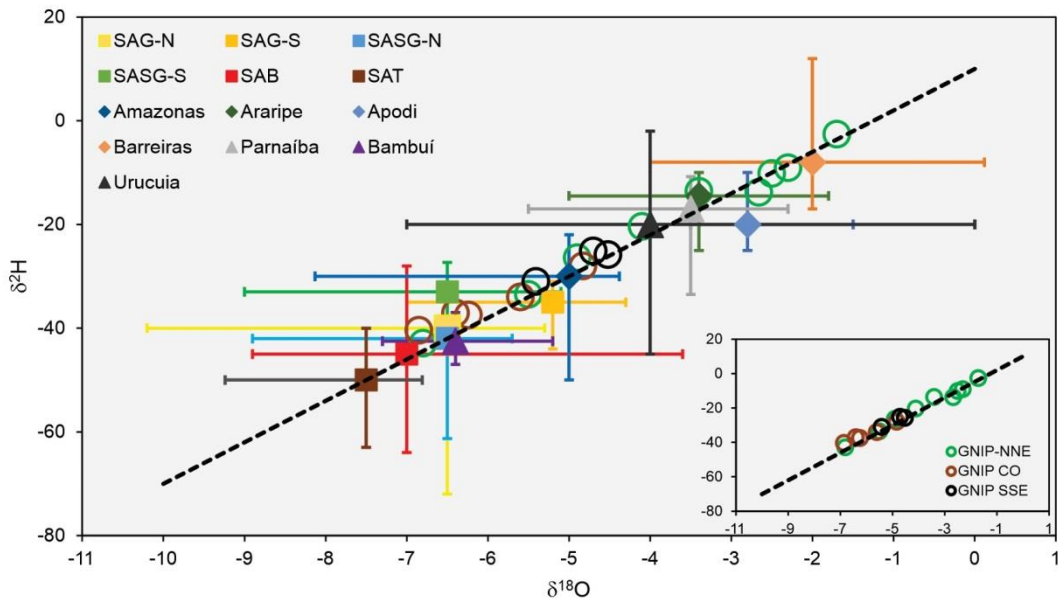


FIGURA 8 – Síntese das variações das composições isotópicas dos principais aquíferos brasileiros e dos valores médios da composição isotópica da precipitação em algumas regiões. Os aquíferos das regiões Norte e Nordeste estão indicados em losango, os da porção central do Brasil com triângulos e os aquíferos da Bacia do Paraná com quadrados. Os aquíferos Guarani (SAG) e Serra Geral (SASG) foram divididos em dois compartimentos, devido as diferenças existentes e o número de estudos realizados. As estações GNIP consideradas nessa síntese são: Belém, Porto Velho, Rio Branco, Salvador, Santarém, Ceará Mirim, Manicoré, Fortaleza e Manaus (GNIP-NNE); Brasília, Campo Grande, Cruzeiro do Sul, Cuiabá e Belo Horizonte (GNIP-CO), e Porto Alegre, Rio Claro e Rio de Janeiro (GNIP-SSE). A reta de referência é representada pela Reta Meteórica Global, com equação $d^2\text{H} = 8 \cdot d^{18}\text{O} + 10$.

to da precipitação quanto das águas subterrâneas, observado especialmente nas águas subterrâneas dos aquíferos da Bacia Amazônica, que apresentam composição isotópica mais depletada que a dos aquíferos localizados mais próximos à região costeira, refletindo a composição isotópica da precipitação no interior da Amazônia.

Em relação às águas subterrâneas dos aquíferos da Bacia do Paraná, observa-se que possuem composição isotópica normalmente mais depletada que a média da precipitação, indicando, conforme apontado por diversos autores, recargas em condições climáticas pretéritas distintas, uma vez que essas águas foram recarregadas em muitos casos há mais de 50.000 mil anos, ou mesmo devido à concentração da recarga em eventos climáticos específicos, associado à instalação da ZCAS sobre as regiões sudeste, que geralmente concentra a maior parte da chuva e com composições isotópicas mais empobrecidas.

Como síntese e lições aprendidas durante a realização dessa revisão, deve-se considerar que a compreensão de processos hidrológicos a partir de dados isotópicos, seja em superfície ou em subsuperfície, prescinde de informações a respeito da composição isotópica da precipitação, em diversas escalas espaço-temporal. Ainda que a rede GNIP tenha tido uma boa abrangência espacial em território nacional, sua interrupção nos anos 1980 dificultou o avanço nessa área. Apesar disso, os estudos realizados, mencionados no capítulo 3, fornecem um excelente embasamento para a criação de retas meteóricas locais e dos efeitos climáticos regionais e locais, como o sintetizado no mapa da figura 4.

Esses trabalhos contribuíram de maneira efetiva para o entendimento dos controles climáticos sobre a precipitação, reforçando a importância da floresta Amazônica, como fonte de umidade para o regime de chuvas em grande parte do Brasil, e do regime sazonal com atuação de diferentes sistemas atmosféricos e tipos de chuva. Trata-se de ferramenta essencial para compreensão dos mecanismos de recarga dos sistemas aquíferos brasileiros e estudos hidrogeológicos em geral.

A retomada recente da operação da rede de monitoramento da composição isotópica da precipitação por meio da instalação de 10 estações GNIP para coleta da precipitação isotópica mensal (^{18}O , ^2H e ^3H), em operação desde 2018 e com mais de 12 estações em plano de instalação (FRANZINI *et al.* 2019), a partir de uma parceria entre Serviço Geológico do Brasil-CPRM e a Agência Nacional de Águas (ANA) com apoio da AIEA, é relevante e

irá produzir informação capaz de suprir as necessidades de diversos estudos hidrogeológicos que venham a ser realizados.

A existência de uma rede é um passo importante sem dúvida, mas faz-se necessário evoluir em linhas de investigação consideradas essenciais: (i) na determinação dos tipos de chuva, incluindo análise detalhada de eventos extremos e ciclones; (ii) estudos sobre o tempo de residência do vapor amazônico na atmosfera e sua relação com o desmatamento e a composição isotópica de vapor e chuva; e (iii) estudos de precipitação sobre a região Nordeste (principalmente no semiárido) e Sul do país, tendo em vista os limites da atuação da unidade amazônica. Ressalta-se aqui que a determinação das retas meteóricas locais para estas regiões pode contribuir de maneira mais efetiva na comparação com os demais reservatórios, melhorando o entendimento sobre os processos de recarga dos aquíferos.

A integração entre a composição isotópica da precipitação e a das águas subterrâneas, tanto em escala regional, como realizada por CHANG *et al.* (2020), quanto em escala local, ainda pouco explorada em estudos locais, pode acrescentar muito a compreensão de processos climáticos e suas relações com a recarga, presente e pretérita, das águas subterrâneas, devendo ser investigada e incorporada nos estudos futuros.

As relações entre as variações climáticas e eventos extremos e a recarga das águas subterrâneas no território nacional devem ser abordadas em estudos hidrogeológicos de maneira a possibilitar a identificação de controles estacionais sobre a infiltração da água.

Nesse sentido, dados de monitoramento de níveis d'água subterrânea, advindas das inúmeras redes existentes, como a Rede Integrada de Monitoramento de Águas Subterrâneas (RIMAS) da CPRM, poderão contribuir de maneira significativa na compreensão desses processos e fornecer subsídios, associados a monitoramento hidrológico, para a elaboração de balanços hídricos em diversas escalas, avaliar os processos de interação entre águas subterrâneas e superficiais, fornecendo importantes informações para a gestão integrada dos recursos e avaliação da resiliência hídrica de inúmeras bacias hidrográficas.

Mesmo com o grande aporte de conhecimento trazido pelos isótopos de H e O sobre as condições regionais de circulação das águas subterrâneas e suas relações, estimadas ainda que preliminarmente, com condições climáticas pretéritas e atuais

da recarga, várias questões ainda permanecem em aberto no cenário nacional. Neste sentido, a utilização de isótopos estáveis de H e O, associada a outros traçadores, como gases nobres, por exemplo, irá aportar elementos adicionais na avaliação de misturas entre águas com tempos de residência distintos, assim como na reconstituição climática de paleorrecargas, especialmente entre os aquíferos das grandes bacias sedimentares (Amazonas, Paraná e Araripe, por exemplo). Além disso, menciona-se aqui o excesso de deutério como sendo uma variável isotópica de segunda ordem de relevante importância na interpretação de processos hidrológicos e que, até o presente momento, não vem sendo analisada de maneira consistente na maior parte dos estudos.

A sistematização de informações relativas à composição isotópica da precipitação e das águas subterrâneas também abrem precedentes para ampliação de estudos relativos à composição isotópica de águas superficiais. Iniciativas como a GNIR (*Global Network of Isotopes in Rivers*), em implantação no Brasil, pode auxiliar no desenvolvimento de pesquisas que considerem a conexão entre águas subterrâneas e superficiais. Esses estudos ainda são muito incipientes no Brasil, e dependentes do conhecimento detalhado do comportamento de cada uma dessas fontes para interpretações de processos hidrológicos. Estudos isotópicos em bacias hidrográficas visam compreender: a variabilidade espacial (distribuição dos sistemas aquíferos) e temporal (período de predominância das fontes) das águas subterrâneas (fluxo de base) e das precipitações (escoamento direto) na formação das vazões; tempo de residência; processos evaporativos; efeitos da antropização nas bacias, separação de hidrogramas, entre outros.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a FAPESP (processos 2012/00241-5, 2015/15749-2 e 2018/06666-4), CNPq (processo 404979/2018-1) e a Agência Internacional de Energia Atômica (Research Contract #17984 e #23531), pela concessão de auxílios que possibilitaram a realização de inúmeras pesquisas mencionadas nesse artigo. Ao CNPq pela concessão de bolsas de mestrado aos autores LNG (processo 134432/2019-3); CL (processo 134919/2019-0), CSQ (processo 130944/2019-0) e a FAPESP pela concessão de bolsa de doutorado aos autores VS (processo 2019/03467-3) e LVS (processo 2017/13576-9).

Finalizando os autores agradecem aos editores da Revista do Instituto Geológico, Dr. Silvio Hiruma e Dr^a Sibeles Ezaki, e a um revisor anônimo pelas excelentes sugestões e comentários oportunos, que muito contribuíram para a melhoria do manuscrito original.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, B.W.; BISHOP, K.; ZARNETSKE, J.P.; MINAUDO, C.; CHAPIN III, F.S.; KRAUSE, S.; HANNAH, D.M.; CONNER, L.; ELLISON, D.; GODSEY, S.E.; PLONT, S.; MARÇAIS, J.; KOLBE, T.; HUEBNER, A.; FREI, R.J.; HAMPTON, T.; GU, S.; BUHMAN, M.; SAYEDI, S.S.; URSACHE, O.; CHAPIN, M.; HENDERSON, K.D.; PINAY, G. 2019. Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions. *Nature Geoscience*, 12: 533-540. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0374-y>
- AESCHBACH-HERTIG, W.; GLEESON, T. 2012. Regional strategies for the accelerating global problem of groundwater depletion. *Nature Geoscience*, 5(12): 853-861. <https://doi.org/10.1038/ngeo1617>
- AGGARWAL, P.K.; ALDUCHOV, O.A.; FROEHLICH, K.O.; ARAGUAS-ARAGUAS, L.J.; STURCHIO, N.C.; KURITA, N. 2012. Stable isotopes in global precipitation: A unified interpretation based on atmospheric moisture residence time. *Geophysical Research Letters*, 39: 1-6. <https://doi.org/10.1029/2012GL051937>
- AGGARWAL, P.K.; ROMATSCHKE, U.; ARAGUAS-ARAGUAS, L.; BELACHEW, D.; LONGSTAFFE, F.J.; BERG, P.; SCHUMACHER, C.; FUNK, A. 2016. Proportions of convective and stratiform precipitation revealed in water isotope ratios. *Nature Geoscience*, 9(8): 624-629. <https://doi.org/10.1038/ngeo2739>
- AGUIAR, R.P.S. 2015. *Uso de Isótopos como Traçadores Naturais de Águas Subterrâneas: Aplicação à Bacia do Córrego Engenho Nogueira*. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Dissertação de Mestrado, 137 p.

- ALBERTI, H.L.C. 2017. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas impactadas pela drenagem ácida da mina de urânio – Osamu Utsumi, planalto de Poços de Caldas (MG)*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Tese de Doutorado, 198 p.
- ALMEIDA, T.I.R.; KARMANN, I.; PARANHOS FILHO, A.C.; SÍGOLO, J.B.; BERTOLO, R.A. 2010. Os diferentes graus de isolamento da água subterrânea como origem de sua variabilidade: evidências isotópicas, hidroquímicas e da variação sazonal do nível da água no Pantanal da Nhecolândia. *Geologia USP: Série Científica*, 10(3): 37-47. <https://doi.org/10.5327/Z1519-874X2010000300003>
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2010. Vol. IV – Hidroquímica, Vulnerabilidade dos Aquíferos e Riscos de Contaminação. In: *Avaliação dos recursos hídricos subterrâneos e proposição de modelo de gestão compartilhada para os aquíferos da Chapada do Apodi, entre os Estados do Rio Grande do Norte e Ceará*. Brasília, ANA, 151 p. (Relatório Final).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2011. *Estudos Hidrogeológicos para Subsidiar a Gestão Sustentável dos Recursos Hídricos Subterrâneos na Região Metropolitana de Maceió*. Brasília, ANA (Relatório Final).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2015. Volume IV - Hidrogeoquímica da Província Hidrogeológica Amazonas. In: *Avaliação dos aquíferos das Bacias Sedimentares da Província Hidrogeológica Amazonas no Brasil (escala 1:1.000.000) e Cidades Pilotos (escala 1:50.000)*. Brasília, ANA, 597 p.
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2016. Estudo de vulnerabilidade natural à contaminação e estratégias de proteção do sistema Aquífero Guarani nas áreas de afloramento. Brasília, ANA, 343 p. (Relatório Final - Tomo I).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2017. *Estudos hidrogeológicos e de vulnerabilidade do Sistema Aquífero Urucuia: Proposição de modelo de gestão integrada compartilhada. Caracterização hidrogeoquímica das águas dos Sistemas Aquíferos Urucuia (SAU) e Areado (SAA)*. Brasília, ANA, 179 p. (Relatório Técnico Temático).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2018. *Estudos hidrogeológicos para a Gestão das Águas Subterrâneas da Região de Belém/PA*. Brasília, ANA, 164 p. (Relatório Final – Volume 2).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2020. *Aquífero Alter do Chão é o maior reservatório de água do planeta*. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. Acesso em 10 setembro de 2020. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/noticias-a-n-t-iga-s/a-qu-afero-alter-do-chapso-a-c-o-maior-reservata3rio.2019-03-15.3692202018>
- ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; FROEHLICH, K.; ROZANSKI, K. 1998. Stable isotope composition of precipitation over Southeast Asia. *Journal of Geophysical Research*, 103(D22): 28721-28742. <https://doi.org/10.1029/98JD02582>
- ARAÚJO, V.P.; SOBRINHO, G.A.N.; FREITAS, L.D.; FRANKLIN, M.R. 2017. Groundwater isotopic variations in a uranium mining site: subsidies for contamination studies. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 05(2): 01-23. <https://doi.org/10.15392/bjrs.v5i2.276>
- ASSINE, M.L.; MERINO, E.R.; PUPIM, F.N.; WARREN, L.V.; GUERREIRO, R.L.; MCGLUE, M.M. 2015. Geology and Geomorphology of the Pantanal Basin. In: I. Bergier, M. Assine (ed.) *Dynamics of the Pantanal Wetland in South America. The Handbook of Environmental Chemistry*, 37, p. 23-50. http://dx.doi.org/10.1007/698_2015_349
- AYER, J.E.B.; CORRÊA, W. S.; PEREIRA, S.Y. 2016. Características físicas, químicas e isotópicas das águas subterrâneas de Águas de Lindóia e Lindóia – Revisão. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 19, Campinas. <https://doi.org/10.14295/ras.v0i0.28748>

- AZEVEDO, J.H. 2019. *Fluxos subterrâneos e recarga do Sistema Aquífero Alter do Chão em lateritos amazônicos: estudo de caso em Porto Trombetas, Pará*. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Tese de Doutorado, 139 p.
- BARBOSA, N.S. 2016. *Hidrogeologia do Sistema Aquífero Urucuia, Bahia*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Tese de Doutorado, 168 p.
- BARISON, M.R. 2003. *Estudo hidrogeoquímico da porção meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 153 p.
- BARROS, J.F.; ALMEIDA, J.B.; SILVA, C.M.S.V.; MENDES FILHO, J.; MESQUITA, B.A.; SANTIAGO, M.M.F.; FRISCHKORN, H. 2015. Caracterização isotópica (^{18}O , D) e hidroquímica das águas da bacia do rio da Prata de São Luís/MA e vizinhança. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 20(2): 404-410. <http://dx.doi.org/10.21168/rbrh.v20n2.p404-410>
- BATISTA, J.R.X.; SANTIAGO, M.M.F.; FRISCHKORN, H.; FILHO, M.J.; FORSTER, M. 1998. Isótopos ambientais na água subterrânea de Picos – PI. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10, São Luiz, *Anais*, 10 p.
- BATISTA, L.V.; GASTMANS, D.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; FARINHA, B.S.; SANTOS, S.M.R.; KIANG, C.H. 2018. Groundwater and surface water connectivity within the recharge area of Guarani aquifer system during El Niño 2014-2016. *Hydrological Processes*, 32: 2483-2495. <https://doi.org/10.1002/hyp.13211>
- BATISTA, L.V. 2019. *Desvendando a movimentação da água em área de recarga do Sistema Aquífero Guarani (SAG), utilizando análise hidrológica e traçadores isotópicos*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 112 p.
- BERTRAND, G.; HIRATA, R.; AULER, A.; CRUZ, F.; CARY, L.; PÉTELET-GIRAUD, E.; CHATTON, E.; AQUILINA, L.; MOQUET, J.; BUSTAMANTE, G.; MILLO, C.; MARTINS, V.; MONTENEGRO, S.; CELLEJEANTON, H. 2017. Groundwater isotopic data as potential proxy for Holocene paleohydroclimatic and paleoecological models in NE Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 469: 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.01.004>
- BISWAL, B.; KUMAR, D.N. 2014. Study of dynamic behavior of recession curves. *Hydrological Processes*. 28(3): 784-792. <https://doi.org/10.1002/hyp.9604>
- BONOTTO, D.M.; ELLIOT, T. 2017. Trace elements, REEs and stable isotopes (B, Sr) in GAS groundwater, São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 76(7): 1-15. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6590-0>
- BORTOLIN, T.A. 2014. *Padrões hidroquímicos e isotópicos do Sistema Aquífero Serra Geral no município de Carlos Barbosa, região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul*. Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Dissertação de Mestrado, 116 p.
- CAMPOS, J.E.G.; FREITAS-SILVA, F.H. 1998. *Inventário hidrogeológico e dos recursos hídricos superficiais do Distrito Federal*. IEMA/SEMATEC/UnB, Brasília, 87 p. (Relatório Técnico Parte IV).
- CARACAS, I.B. 2013. *Influência da salinização em parâmetros de qualidade das águas subterrâneas na região costeira do Baixo Jaguaribe*. Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Dissertação de Mestrado, 90 p.
- CARNEIRO, C.E.C.D.; SANTIAGO, M.M.F.; FRISCHKORN, H.; FILHO, J.M.; FORSTER, M. 1998. Oxigênio-18, deutério e condutividade elétrica para caracterização da água subterrânea no Vale do Gurguéia. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10, São Luiz, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22258>

- CARVALHO, J.V. 2018. *Hidrogeoquímica e Isótopos Estáveis das Águas Subterrâneas do Aquífero Bambuí (Bahia, Brasil)*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Dissertação de Mestrado, 54 p.
- CARY, L.; PÉTELET-GIRAUD, E.; BERTRAND, G.; KLOPPMANN, W.; AQUILINA, L.; MARTINS, V.; HIRATA, R.; MONTENEGRO, S.; PAUWELS, H.; CHATTON, E.; FRANZEN, M.; AUROUET, A. 2015. Origins and processes of groundwater salinization in the urban coastal aquifers of Recife (Pernambuco, Brazil): A multi-isotope approach. *Science of The Total Environment*, 530-531: 411-429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.015>
- CHANG, H.K.; GONÇALVES, R.D.; AGGARWAL, P.K.; STRADIOTO, M.R.; HESPANHOL, E.C.B.; STURCHIO, N.; ROMATSCHKE, U.; ARAGUAS, L.J.A. 2020. Groundwater isotope ratios reflect convective and stratiform (paleo)precipitation fractions in Brazil. *Journal of Hydrology*, 585: 124801. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124801>
- CHATTON, E.; AQUILINA, L.; PÉTELET-GIRAUD, E.; CARY, L.; BERTRAND, G.; LABASQUE, T.; HIRATA, R.; MARTINS, V.; MONTENEGRO, S.; VERGNAUD, V.; AUROUET, A.; KLOPPMANN, W.; PAUWELS, H. 2016. Glacial recharge, salinisation and anthropogenic contamination in the coastal aquifers of Recife (Brazil). *Science of The Total Environment*, 569-570: 1114-1125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.180>
- CHERRY, M.; GILMORE, T.; MITTELSTET, A.; GASTMANS, D.; SANTOS, V.; GATES, J.B. 2020. Recharge seasonality based on stable isotopes: Nongrowing season bias altered by irrigation in Nebraska. *Hydrological Processes*, 34(7): 1-12. <https://doi.org/10.1002/hyp.13683>
- CLARK, I.; FRITZ, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton, CRC Press, 342 p.
- CLARK, I.D. 2015. *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. Boca Raton, CRC Press, 456 p. <https://doi.org/10.1201/b18347>
- COGERH – COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS. 2009. *Plano de Monitoramento e Gestão dos Aquíferos da Bacia do Araripe*. Governo do Estado do Ceará, Fortaleza, 270 p. Disponível em: https://portal.cogerh.com.br/w_p-content/uploads/2018/10/Plano-de-Monitoramento-e-Gest%c3%a3o-dos-Aqu%c3%adferos-da-Bacia-do-Araripe.pdf
- COGERH – COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS. 2011. *Estudo de qualidade das águas subterrâneas da Bacia Araripe, Ceará*. COGERH, Governo do Estado do Ceará, Fortaleza, 115 p. (Vol. 1, Relatório Final).
- COGERH – COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS. 2017. *Estudos Quali-quantitativos das Águas Subterrâneas das Águas Subterrâneas da Bacia do Araripe (2016-2017)*. COGERH, Governo do Estado do Ceará, Fortaleza, 450 p.
- COPLEN, T. R.; HERCZEG, A. L.; BARNES, C. 2000. Isotope Engineering – Using Stable Isotopes of the Water Molecule to Solve Practical Problems. In: P. Cook & A.L. Herczeg (eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Boston, Springer, p. 79-110. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6_3
- CORRÊA, W.S. 2019. *Planície aluvionar do Rio Mogi – Guaçú – SP: Caracterização hidroquímica e isotópica das águas*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Dissertação de Mestrado, 152 p.
- COSTA, A.B.; EXPEDITO, A.; AZEVEDO, G. 2007. Avaliação do Padrão da Composição Isotópica de Águas na Bacia do Rio Joanes: Implicações para a Interação entre Águas Superficiais e Subterrâneas. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 12(3): 211-219. <https://doi.org/10.21168/rbrh.v12n3.p211-219>
- COSTA FILHO, W.D.; SANTIAGO, M.M.F.; COSTA, W.D.; MENDES FILHO, J. 1998. Isótopos estáveis e a qualidade das águas subterrâneas na planície do Recife. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10,

- São Luiz, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22274>
- COTA, S.; PEIXOTO, C.M.; BARRETO, A. A.; GASTMANS, D.; SANTOS, V.; TERZER, S.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L. 2013. Gnip Stations in Brazil: Importance, past and current developments. *In*: ABAS, CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 3, São Paulo, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/27504>
- CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. 1993. *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas & SIG*. BIZZI, L.A.; SCHOBENHAUS, C.; GONÇALVES, J.H.; BAARS, F.J.; DELGADO, I.M.; ABRAM, M.B.; LEÃO NETO, R.; MATOS, G.M.M.; SANTOS, J.O.S. (eds). – Brasília, 692p. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/5006>
- CRAIG, H. 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science*, 133(3465): 1702-1703. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
- CRAIG, H.; GORDON, L. 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. *In*: E. Tongiorgi (ed.) *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, p. 9-130.
- CRESPI, A.M. 2013. *Aplicação de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como traçadores de anomalias hidrogeoquímicas de bário no Sistema Aquífero Bauru no município Gália (SP)*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 74p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2013.tde-06122013-091126>
- CROSBIE, R.S.; SCANLON, B.R.; MPELASOKA, F.S.; REEDY, R.C.; GATES, J.B.; ZHANG, L. 2013. Potential climate change effects on groundwater recharge in the High Plains Aquifer, USA. *Water Resources Research*, 49(7): 3936-3951. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20292>
- CRUZ JR.; FW.; KARMANN, I.; VIANNA JR., O.; BURNS, S.J.; FERRARI, J.A.; VUILLE, M.; SIAL, A.N.; MOREIRA, M.Z. 2005. Stable isotope study of cave percolation waters in subtropical Brazil: Implications for paleoclimate inferences from speleothems. *Chemical Geology*, 220 (3/4): 245-262. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.04.001>
- DALL'OLIO, A.; SALATI, E.; AZEVEDO, C.T.; MATSUI, E. 1979. Modelo de fracionamento isotópico da água na bacia Amazônica (Primeira aproximação). *Acta Amazonica*, 9(4): 675-678. <https://doi.org/10.1590/1809-43921979094675>
- DANSGAARD, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4): 436-468. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v16i4.8993>
- DIAS, J.P.R.V. 2005. *Composição isotópica de oxigênio e hidrogênio ($\delta^{18}O$ e δD) da precipitação e sua relação com as águas subterrâneas na cidade de São Paulo*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. Dissertação de Mestrado, 98 p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2016.tde-22012016-142421>
- DINIZ, H.N. 1990. *Estudo hidrogeológico do subgrupo Itararé no Médio Rio Tiête, Município de Tiête, SP*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 121 p.
- DUTTON, A.R. 1995. Groundwater isotopic evidence for paleorecharge in US High Plains aquifers. *Quaternary Research*, 43(2): 221-231. <https://doi.org/10.1006/qres.1995.1022>
- ELLIOT, T.; BONOTTO, D.M. 2017. Hydrogeochemical and isotopic indicators of vulnerability and sustainability in the GAS aquifer, São Paulo State, Brazil. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 14: 130-149. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.10.006>
- ENGELBRECHT, B.Z. 2017. *Modelo conceitual de circulação de água subterrânea em aquífero cristalino no município de Itu/SP*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Dissertação de Mestrado, 88 p.

- EZAKI, S.; IRITANI, M.A.; ODA, G.H.; GASTMANS, D.; YOSHINAGA- PEREIRA, S. 2016. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas na porção central do Aquífero Tubarão, estado de São Paulo – Resultados Preliminares. *In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 19, Campinas, *Anais*. <https://doi.org/10.14295/ras.v0i0.28765>
- EZAKI, S.; GASTMANS, D.; IRITANI, M.A.; SANTOS, V.; STRADIOTO, M.R. 2020. Geochemical evolution, residence times and recharge conditions of the multilayered Tubarão aquifer system (State of São Paulo – Brazil) as indicated by hydrochemical, stable isotope and ^{14}C data. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 56(5-6): 495-512. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1797714>
- FAMIGLIETTI, J.S. 2014. The global groundwater crisis. *Nature Climate Change*, 4: 945–948, <https://doi.org/10.1038/nclimate2425>
- FERNANDES, A.J.; MANDANER, C.H.; ROULEAU, A. 2011. Análise das fraturas nos basaltos de Ribeirão Preto, SP: aplicação à elaboração de modelo hidrogeológico conceitual. *Geologia USP (Série Científica)*, 11(3): 43-64. <http://dx.doi.org/10.5327/Z1519-874X2011000300003>
- FONTES, A.S.; ZUCCHI, M.R.; MEDEIROS, Y.D.P.; AZEVEDO, A.E.G. 2011. Estudo da Dinâmica do Fluxo de Água na Bacia do Rio Jacuípe por Meio de Traçadores Ambientais. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 16(3): 27-36. <https://10.21168/rbrh.v16n3.p27-36>
- FRANZINI, A.S.; KIRCHHEIM, R.E.; NOGUEIRA, G.S.; NIEMAYER, A.F.; OLIVEIRA, F.R.; GASTMANS, D. 2019. The new GNIP Network in Brazil: An example of Sound Institutional Arrangements. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ISOTOPE HYDROLOGY: ADVANCING THE UNDERSTANDING OF WATER CYCLE PROCESSES*. Vienna: International Atomic Energy Agency (IAEA).
- FREEMAN, K.H. 2014. Earth science: Controls on isotopic gradients in rain. *Nature*, 516: 41-42. <https://doi.org/10.1038/516041a>
- FREITAS, M.A. 2016. *Hidrogeoquímica e isótopo de águas com alta salinidade do Sistema Aquífero Serra Geral na região do Alto Rio Uruguai, Brasil*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Tese de Doutorado, 195 p.
- FREITAS, J.G.; FURQUIM, S.A.C.; ARAVENA, R.; CARDOSO, E.L. 2019. Interaction between lakes' surface water and groundwater in the Pantanal wetland, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 78(139). <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8140-4>
- FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.F.; SEREJO, A.N. 1989. Isotope study of wells in crystalline rock of the semi-arid northeast of Brazil. *In: ESTUDIOS DE HIDROLOGIA ISOTÓPICA EN AMERICA LATINA*, Isotope Hydrology Investigations in Latin America, Viena, OIEA, p. 73-89.
- FRISCHKORN, H.; HORN, P.; SANTIAGO, M.M.F.; MENDONÇA, L.A.R. 2002. Origem da água no lençol de Fortaleza. *In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 12, Florianópolis, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22811>
- FROEHLICH, K.; GIBSON, J.J.; AGGARWAL, P. 2002. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance. International conference on study of environmental change using isotope techniques; Vienna, p. 54-66.
- GALLO, G.; SINELLI, O. 1980. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas na região de Ribeirão Preto (SP). *Revista Brasileira de Geociências*, 10(2): 129-140.
- GALVÃO, P.; HIRATA, R.; HALIHAN, T.; TERADA, R. 2017. Recharge sources and hydrochemical evolution of an urban karst aquifer, Sete Lagoas, MG, Brazil. *Environmental Earth Science*, 76(159). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6482-3>
- GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; HUTCHEON, I. 2010a. Stable isotopes (^2H , ^{18}O and ^{13}C) in groundwaters from the northwestern portion of the Guarani Aquifer System

- (Brazil). *Hydrogeology Journal*, 18: 1497-1513. <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0612-2>
- GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; HUTCHEON, I. 2010b. Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features. *Applied Geochemistry*, 25(1): 16-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.024>
- GASTMANS, D.; HUTCHEON, I.; MENEGÁRIO, A.A.; CHANG, H.H. 2016. Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil). *Journal of Hydrology*, 535: 598-611. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.02.016>
- GASTMANS, D.; SANTOS, V.; GALHARDI, J.A.; GROMBONI, J.F.; BATISTA, L.V.; MIOTLINSKI, K.; CHANG, H.K.; GOVONE, J.S. 2017a. Controls over spatial and seasonal variations on isotopic composition of the precipitation along the central and eastern portion of Brazil. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 53(5): 518-538. <http://dx.doi.org/10.1080/10256016.2017.1305376>
- GASTMANS, D.; MIRA, A.; KIRCHHEIM, R.; VIVES, L.; RODRÍGUEZ, L.; VEROSLAVSKY, G. 2017b. Hypothesis of groundwater flow through geological structures in Guarani Aquifer System (GAS) using Chemical and Isotopic Data. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 136-139. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.030>
- GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A.A.; HUTCHEON, I. 2017c. Stable isotopes, carbon-14 and hydrochemical composition from a basaltic aquifer in São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 76: 150. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-017-6468-1>
- GAT, J.R.; MATSUI, E. 1991. Atmospheric Water Balance in the Amazon Basin: An Isotopic Evapotranspiration Model. *Journal of Geophysical Research*, 96(D7): 13,179-13,188. <https://doi.org/10.1029/91JD00054>
- GONÇALVES, M.V.P. 2014. *Flúor nas Águas Subterrâneas do Aquífero Bambuí no Sudoeste da Bahia (Brasil)*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Tese de Doutorado, 193 p.
- GOMES, D.F.; FRISCHKORN, H.; FREIRE, J.S.S. 2007. Medidas de ^{18}O e hidroquímica de águas superficiais e subterrâneas no estudo da interação rio-aquífero, na região de Limoeiro do Norte – Baixo Jaguaripe – CE. *Águas Subterrâneas*, 21(1): 93-109. <https://doi.org/10.14295/ras.v21i1.16173>
- GOMES, O.V.O. 2012. *Hidrogeoquímica dos aquíferos da Bacia Sedimentar do Macacú – Itaboraí, RJ*. Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Tese de Doutorado, 244 p.
- GONFIANTINI, R. 1985. On The Isotopic Composition of Precipitation in Tropical Stations. *Acta Amazonica*, 15(1-2): 121-139. <https://doi.org/10.1590/1809-43921985152139>
- GORELICK, S.M.; ZHENG, C. 2015. Global change and the groundwater management challenge. *Water Resources Research*, 51(5): 3031-3051. <https://doi.org/10.1002/2014WR016825>
- GRANJEIRO, M.L. 2008. *Contribuição dos isótopos ambientais e hidroquímicos para o conhecimento das águas subterrâneas na bacia de Lavras da Mangabeira*. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Dissertação de Mestrado, 95 p.
- HEALY, R.W. 2010. *Estimating Groundwater Recharge*. Cambridge University Press, Cambridge, 245 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511780745>
- HIRATA, R.A.; SUHOGUSOFF, A.V.; MARCELINI, S.S.; VILAR, P.C.; MARCELINI, L. 2019. *A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento*. Instituto Trata Brasil, Disponível em: http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/aguas-subterraneas-e-saneamento-basico/Estudo_aguas_subterraneas_FINAL.pdf

- HOEFS, J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 286 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70708-0>
- HOELZEL, M. 2018. *Interconectividade de aquíferos e os efeitos da drenagem ácida de mina na qualidade das águas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina (SC)*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Dissertação de Mestrado, 63 p.
- HORITA, J.; ROZANSKI, K.; COHEN, S. 2008. Isotope effects in the evaporation of water: a status report of the Craig–Gordon model. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 44(1): 23-49. <https://doi.org/10.1080/10256010801887174>
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2019. *Mapa de Províncias Estruturais do Brasil, 1:12.000.000*. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/apps/macrocaracterizacao>. Acesso em 28 jul. 2020.
- JASECHKO, S. 2019. Global isotope hydrogeology – Review. *Reviews of Geophysics*, 57(3): 835-965. <https://doi.org/10.1029/2018RG000627>
- JASECHKO, S.; TAYLOR, R.G. 2015. Intensive rainfall recharges tropical groundwaters. *Environmental Research Letters*, 10: 124015. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124015>
- JASECHKO, S.; SHARP, Z.D.; GIBSON, J.J.; BIRKS, S.J., YI, Y.; FAWCETT, P.J. 2013. Terrestrial water fluxes dominated by transpiration. *Nature*, 496: 347-350. <https://doi.org/10.1038/nature11983>
- JASECHKO, S.; BIRKS, S.J.; GLEESON, T.; WADA, Y.; FAWCETT, P.J.; SHARP, Z.D.; MCDONNELL, J.J.; WELKER, J.M. 2014. The pronounced seasonality of global groundwater recharge. *Water Resources Research*, 50: 8845-8867. <https://doi.org/10.1002/2014WR015809>
- JASECHKO, S.; WASSENAAR, L.I.; MAYER, B. 2017. Isotopic evidence for widespread cold-season-biased groundwater recharge and young streamflow across central Canada. *Hydrological Processes*, 31(12): 2196-2209. <https://doi.org/10.1002/hyp.11175>
- JEELANI, G.; KUMAR, U.S.; BHAT, N.A.; SHARMA, S.; KUMAR, B. 2015. Variation of $\delta^{18}\text{O}$, δD and ^3H in karst springs of south Kashmir, western Himalayas (India). *Hydrological Processes*, 29(4): 522-530. <https://doi.org/10.1002/hyp.10162>
- JOUZEL, J.; MERLIVAT, L. 1984. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*. 89(D7): 11.749-11.757. <https://doi.org/10.1029/JD089iD07p11749>
- JUNQUEIRA, T.P. 2020. *Modelo conceitual das águas termais da região da Chapada dos Veadeiros (GO): estudos estruturais, hidroquímicos e isotópicos*. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Dissertação de Mestrado, 101 p.
- KENDALL, C.; COPLEN T.B. 2001. Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States. *Hydrological Process*, 15(7): 1363-1393. <https://doi.org/10.1002/hyp.217>
- KENDALL, C.; MCDONNELL, J.J. 1998. *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier, New York, 839 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-10239-8>
- KREIS, M.; TAUPIN, J. D.; PATRICK, N.; MARTINS, E.S.P.R. 2020. Isotopic characterisation and dating of groundwater recharge mechanisms in crystalline fractured aquifers: example of the semi-arid Banabuiú watershed (Brazil). *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 56(5-6): 418-430. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1797275>
- KIMMELMANN, A.A.S.; SILVA, R.B.G.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. 1986. Hidrologia isotópica do Aquífero Botucatu, Bacia do Paraná, Brasil. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 4, São Paulo, *Anais*, p. 1-25.
- KIMMELMANN, A.A.S.; REBOUÇAS, A.C.; MARLUCIA, M.; SANTIAGO, F. 1989. ^{14}C Analyses of groundwater from the Botucatu Aquifer System in Brazil. *Radiocarbon*,

- 31(3): 926-933. <https://doi.org/10.1017/S0033822200012546>
- KIMMELMANN, A.A.S.; FORSTER, M.; COELHO, R. 1995. Environmental isotope and hydrogeochemical investigation of Bauru and Botucatu aquifers. *In: International Atomic Energy Agency (IAEA), Investigations on hydrology and hydrogeology in Latin America on water resources and groundwater pollution*, Vienna, p. 57-74.
- KIRCHHEIM, R.E.; GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; GILMORE, T.E. 2019. The use of isotopes in evolving groundwater circulation models of regional continental aquifers: The case of the Guarani Aquifer System. *Hydrological Processes*, 33(17): 2266-2278. <https://doi.org/10.1002/hyp.13476>
- KONG, Y.; PANG, Z. 2016. A positive altitude gradient of isotopes in the precipitation over the Tianshan Mountains: Effects of moisture recycling and sub-cloud evaporation. *Journal of Hydrology*, 542(2016): 222-230. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.09.007>
- KURITA, N.; ICHIYANAGI, K.; MATSUMOTO, J.; YAMANAKA, M.D.; OHATA, T. 2009. The relationship between the isotopic content of precipitation and the precipitation amount in tropical regions. *Journal of Geochemical Exploration*, 102(3): 113-122. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2009.03.002>
- LACOUR, J.L.; RISI, C.; WORDEN, J.; CLERBAUX, C.; COHEUR, P.F. 2018. Importance of depth and intensity of convection on the isotopic composition of water vapor as seen from IASI and TES δD observations. *Earth and Planetary Science Letters*, 481(1): 387-394. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.10.048>
- LEE, J.; WORDEN, J.; NOONE, D.; CHAE, J.H.; FRANKENBERG, C. 2015. Isotopic changes due to convective moistening of the lower troposphere associated with variations in the ENSO and IOD from 2005 to 2006. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 67(1): 1-11. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v67.26177>
- LEITE, C.M.C. 2019. *Traçadores ambientais como ferramentas de identificação da origem e idade das águas subterrâneas do sistema de abastecimento público no município de São Carlos*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Tese de Doutorado, 214 p. <https://doi.org/10.11606/T.18.2020.tde-13022020-171557>
- 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. *Supl. Acta Amazonica*, 12(3): 7-13. <https://doi.org/10.1590/1809-43921982123S007>
- LESSA FILHO, J.R. 2017. *Hidrologia e Isótopos Ambientais Aplicados ao Estudo do Pantanal dos Marimbus, Chapada Diamantina, Bra-sil*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Dissertação de Mestrado, Salvador, 104 p.
- LOPES, E.C.S. 2005. *Estudos hidrogeoquímicos e geofísicos na região da braquidobra de Monte Alegre, PA*. Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Dissertação de Mestrado, Belém, 83 p.
- LOTT, D.A.; STEWART, M.T. 2016. Base flow separation: A comparison of analytical and mass balance methods. *Journal of Hydrology*. 535: 525-533. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.01.063>
- LOUSADA, E.O.; CAMPOS, J.E.G. 2011. Estudos isotópicos em águas subterrâneas do Distrito Federal: subsídios ao modelo conceitual de fluxo. *Revista Brasileira de Geociências*, 41(2): 355-365.
- LUCON, T.N. 2018. *Comportamento Hidrogeoquímico da Região Cárstica do Alto São Francisco (MG): Implicações Associadas a Sazonalidade e Ciclo de Contaminantes, Áreas de Recarga, Descarga e Comunicações Hidráulicas*. Departamento de Geologia da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Tese de Doutorado, Ouro Preto, 167 p.
- LUCON, T.N.; COSTA, A.T.; GALVÃO, P.; LEITE, M.G.P.; MADEIRA, P.; NOGUEIRA, L.B.

2020. Recharge sources and hydraulic communication of karst aquifer, São Miguel watershed, MG, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 100: 102591. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102591>
- LUZ, J.A.G.; COSTA, A.T.; CAMPOS, J.C.V. 2009. *Avaliação sobre as condições atuais de exploração dos poços e dinâmica de fluxo do aquífero Urucuia*. Universidade Federal da Bahia, 89 p. Relatório Final.
- MALDANER, C.H. 2010. *Recarga de aquífero em área urbana: estudo de caso de Urânia (SP)*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, São Paulo, 101 p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2010.tde-08012011-201628>
- MARCHINA, C.; ZUECCO, G.; CHIOGNA, G.; BIANCHINI, G.; CARTURAN, L.; ENGEL, M.; NATALI, C.; BORGA, M.; PENNA, D. 2020. Alternative methods to determine the $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ relationship: An application to different water types. *Journal of Hydrology*, 587: 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124951>
- MARIMON, M.P.C.; KNÖLLER, K.; ROISENBERG, A. 2007. Anomalous fluoride concentration in groundwater—is it natural or pollution? A stable isotope approach. *Isotopes Environmental Health Studies*, 43(2): 165-175. <https://doi.org/10.1080/10256010701360132>
- MARQUES, J.; SANTOS, J.M.; NOVA, N.A.V.; SALATI, E. 1977. Precipitable water and water vapor flux between Belém and Manaus. *Acta Amazonica*, 7(3): 355-362. <https://doi.org/10.1590/1809-43921977073355>
- MARTINELLI, L.A.; GAT, J.R.; CAMARGO, P.B.; LARA, L.L.; OMETTO, J.P.H.B. 2004. The Piracicaba river basin: Isotope hydrology of a tropical river basin under anthropogenic stress. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 40(1): 45-66. <https://doi.org/10.1080/1025601031001652016>
- MARTINS, V.T.S. 2008. *Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como traçadores da recarga e da contaminação de aquíferos metropolitanos: um exemplo da Bacia do Alto Tietê*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 177 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.2008.tde-19122008-084523>
- MATSUI, E. 1971. *Medida da Variação Natural da Relação D/H em Amostras de Água*. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, BC-001, 31 p.
- MATSUI, E.; SALATI, E.; RIBEIRO, M.N.G.; REIS, C.M.; TANCREDI, A.C.S.N.; GAT, J.R. 1983. Precipitation in the Central Amazon Basin: The Isotopic Composition of Rain and Atmospheric Moisture at Belém and Manaus. *Acta Amazonica*, 13(2): 307-369. <https://doi.org/10.1590/1809-43921983132307>
- MATSUYAMA, H.; MIYAOKA, K.; MASUDA, K. 2005. Year-to-Year Variations of the Stable Isotopes in Precipitation in February at Cuibá, Located on the Northern Fringe of Pantanal, Brazil. *Journal of Hydrometeorology*, 6(3): 324-329. <https://www.jstor.org/stable/24910057>
- MAZOR, E.; VUATAZ, F.D., JAFFÉ, F.C. 1985. Tracing groundwater components by chemical, isotopic and physical parameters—Example: Schinznach, Switzerland. *Journal of Hydrology*, 76(3-4): 233-246. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(85\)90135-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(85)90135-0)
- MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.M.F.; FILHO, J.M. 2004. Probing the relationship between surface waters and aquifers by ^{18}O measurements on the top of the Araripe Plateau/NE Brazil. *Environmental Geology*, 46: 295-302. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-0975-6>
- MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.M.F.; FILHO, J.M. 2005. Isotope measurements and ground water flow modeling using MODFLOW for understanding environmental changes caused by a well field in semiarid Brazil. *Environmental Geology*, 47: 1045-1053. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-1237-y>
- MERLIVAT, L.; JOUZEL, J. 1979. Global Climatic Interpretation of the Deuterium-Oxygen 18 Relationship for Precipitation. *Journal of*

- Geophysical Research*, 84(C8): 5029-5033. <https://doi.org/10.1029/JC084iC08p05029>
- MILANI, E.J. 1997. *Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu Relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Tese de Doutorado, 255 p.
- MINARDI, P.S.P., BOMTEMPO, V.L. 2000. Traçadores e Técnicas Isotópicas em Hidrologia Subterrânea: A experiência do CDTN/ CNEN, BRASIL. In: JOINT WORLD CONGRESS ON GROUNDWATER, 1, Anais, 17 p. *Águas Subterrâneas*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23757>
- MINARDI, P.S.P.; VELÁSQUEZ, L.N.M.; Bomtempo, V.L.; COTA, S.D.S.; RODRIGUES, P.C.H. 2008. Técnica isotópicas aplicadas em estudos hidrogeológicos no município de Araguari, MG. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15, Natal, Anais. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23839>
- MIRANDA, T.S. 2011. *Estudo Geofísico e Geológico-Estrutural da Chapada do Apodi, Bacia Potiguar*. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, Dissertação de Mestrado, 179 p.
- MONT'ALVERNE, A.A.F. 1996. *Projeto Avaliação Hidrogeológica da Bacia Sedimentar do Araripe. Programa Nacional de Estudos dos Distritos Mineiros*. Recife: Departamento Nacional de Produção Mineral, Distritos Regionais Pernambuco e Ceará.
- MOOK, W.G. 2000. *Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications*. 39: Volume 1, UNESCO, Paris, 280 p.
- MOURA, I.B.M. 2013. *Estudo das águas da bacia hidrográfica do Rio Banabuiú no trecho entre Quixeramobim e Banabuiú – Ceará, Brasil*. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado, 243 p.
- MULLER, C.L.; BAKER, A.; FAIRCHILD, I.J.; KIDD, C.; BOOMER, I. 2015. Intra- Event Trends in Stable Isotopes: Exploring Midlatitude Precipitation Using a Vertically Pointing Micro Rain Radar. *Journal of Hydrometeorology*, 16(1): 194-213. <https://doi.org/10.1175/JHM-D-14-0038.1>
- NANNI, A.S.; ROISENBERG, A.; HOLLANDA, M.H.B.M.; MARIMON, M.P.C.; VIERO, A.P.; SCHEIBE, L.F. 2013. Fluoride in the Serra Geral Aquifer System: source evaluation using stable isotopes and principal component analysis. *Journal of Geological Research*, 1013: 309638. <https://doi.org/10.1155/2013/309638>
- NASCIMENTO, K.R.F.; COSTA, A.B.; ZUCCHI, M.R., MATOS, C.R.A.; AZEVEDO, A.E.G., PEDREIRA, C.B. 2003. Oxygen Isotopic composition of surface and groundwaters from rio das Femeas sub-basin – Urucuia aquifer – BA, Brazil. In: SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPIC GEOLOGY, 4, São Paulo, *Short Papers*, p. 457-460.
- NOSSA, T.C.B. 2011. *Avaliação da Vulnerabilidade do Aquífero Cárstico Salitre – Bahia, Através de Análises Hidrogeoquímicas, Isotópicas e Aplicação da Metodologia COP*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Tese de Doutorado, 226 p.
- NEVES, M.A.N.; MIRANDA, R.F.; TRIGO, M.S.; OLIVEIRA, M.S.M.; PESSOA, A.D.; MANCINI, L.H. 2016. Assinatura isotópica das águas pluviais e subterrâneas na Bacia Hidrográfica do Rio Itapemirim, Estado do Espírito Santo. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 19, Campinas, Anais. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/28688>
- NOGUEIRA SANTOS, G.; KIRCHHEIM, R.E.; LAZZAROTTO, E.M.; FRANZINI, A.S.; MOURÃO, M.A. 2019. The influence of the South Atlantic Convergence Zone upon groundwater levels and isotope ratios in the Bauru and Guarani Aquifer System in the

- Southerneast region of Brazil. *International Symposium on Isotope Hydrology: Advancing the Understanding of Water Cycle Processes*. Viena: International Atomic Energy Agency (IAEA).
- NOVELLO, V.F. 2012. *Reconstituição Paleoclimática do Holoceno Recente com base em Estalagmites da Região Central do Estado da Bahia*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 165 p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2012.tde-11052015-153510>
- OEА – ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS. 2009. *Aquífero Guarani: Programa Estratégico de Ação*. Montevideo, 426 p.
- OLIVEIRA, M.S.M.; NEVES, M.A.; CAXITO, F.A.; MANCINI, L.H.; OLIVEIRA, F.B. 2019. Padrões de recarga do sistema aquífero cristalino a partir de isótopos estáveis ^{18}O e ^2H de águas pluviais e subterrâneas. *In: ABAS, CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 6*, Belo Horizonte, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/29856>
- PACHECO, W.L. 2012. *Água subterrânea do Distrito Federal – efeito de sazonalidade e características associadas aos isótopos de deutério, oxigênio e carbono*. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Dissertação de Mestrado, 129 p.
- PADOVANI, C.R. 2010. *Dinâmica espaço-temporal das inundações no Pantanal*. Tese (Doutorado). Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 175 p. <https://doi.org/10.11606/T.91.2010.tde-14022011-170515>
- PAIVA, A.L.R. 2004. *Modelagem computacional e análise da salinização dos aquíferos na área central de Recife*. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Dissertação de Mestrado, 147 p.
- PAIVA, M.L. 2014. *Sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani: relação com a oceanografia*. Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Dissertação de Mestrado, 77 p.
- PEDROSA-SOARES, A.C.; JEBER, A.; ALKMIN, F.F.; SCUDINO, P.C.B.; LA TERRA, E.F.; VOLL, E. 2018. *SIGA - Circuito das Águas: Caracterização geoambiental, geológica, geofísica, hidrogeológica e hidrogeoquímica do Circuito das Águas de Minas Gerais, com ênfase nos parques hidrotermais de Caxambu, Cambuquira, Marimbeiro, Contendas e Lambari*. Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE), 1ª ed., Belo Horizonte, 500 p. <http://www.codemge.com.br/wp-content/uploads/2019/07/siga-circuito-das-aguas-100719.pdf>
- PEREIRA, E.R.S. 2009. *Caracterização hidrogeoquímica da Ilha de Itaparica, Bahia*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Dissertação de Mestrado, 129 p.
- PEREIRA, L.; SANTIAGO, M.M.F.; MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; LIMA, J.O.G.; MENDES FILHO, J. 2004. Medidas hidroquímicas e isotópicas em águas subterrâneas que abastecem o município de São Luís - Maranhão. *Revista Águas Subterrâneas*, 18(1): 103-119 <https://doi.org/10.14295/ras.v18i1.1337>
- PEREIRA, L. 2006. *Estudo isotópico e hidroquímico das águas superficiais e subterrânea no semi-árido cearense em área de preservação ecológica no município de Aiuaba*. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado, 123 p.
- PIMENTA, R.C.; MOREIRA, R.M.; ROCHA, Z.; VIANA, J.H.M.; LINHARES, G.M.G. 2017. Isótopos Estáveis na Caracterização das Águas Subterrâneas na Bacia do Alto Rio Jequitibá, Sete Lagoas, MG. *In: ABAS, CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 5*, São Paulo, *Anais*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11725.13286>
- PINO, D.S. 2009. *Estudos de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio em um caso de contaminação de flúor no município*

- de São Paulo. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Monografia de Graduação, 61 p.
- PITA, R.C.S.; SILVA JÚNIOR, G.C.; ROSÁRIO, F.F.; SILVA, M.L. 2018. Sistema aquífero Alter do Chão a oeste da cidade de Manaus (AM): processos hidrogeoquímicos, origem da salinidade e relações com aquíferos adjacentes. *Geologia USP, Série Científica*, 18(1): 273-296. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v18-134253>
- POVINEC, P.P.; BOKUNIEWICZ, H.; BURNETT, W.C.; CABLE, J.; CHARETTE, M.; COMANDUCCI, J. F.; KONTAR, E.A.; MOORE, W.S.; OBERDORFER, J.A., OLIVEIRA, J.; PETERSON, R.; STIEGLITZ, T.; TANIGUCHI, M. 2008a. Isotope tracing of submarine groundwater discharge offshore Ubatuba, Brazil : results of the IAEA – UNESCO SGD project. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(10): 1596-1610. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.06.010>
- POVINEC, P.P.; OLIVEIRA, J.; BRAGA, E. S.; COMANDUCCI, J.F.; GASTAUD, J.; GROENING, M.; LEVY-PALOMO, I.; MORGENSTERN, U.; TOP, Z. 2008b. Isotopic, trace element and nutrient characterization of coastal waters from Ubatuba inner shelf area, south-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 522-542. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.07.041>
- PUTMAN, A.L.; FIORELLA, R.P.; BOWEN, G.J.; CAI, Z. 2019. A global perspective on local meteoric water lines: meta-analytic insight into fundamental controls and practical constraints. *Water Resources Research*, 55(8): 6896–6910. <https://doi.org/10.1029/2019WR025181>
- RAPOSO, D.B. 2011. *Caracterização do aquífero associado ao complexo alcalino carbonatítico do Barreiro, oeste de Minas Gerais*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Dissertação de Mestrado, 125 p.
- REGINATO, P.A.R.; AHLERT, S.; SCHEINER, V.E. 2013. Caracterização Hidroquímica do Sistema Aquífero Serra Geral na Região Nordeste do Rio Grande do Sul. *Revista Águas Subterrâneas*, 27(1): 65-78. <https://doi.org/10.14295/ras.v27i1.27061>
- RIBEIRO, C.; VELÁSQUEZ, L.; FLEMING, P. 2020. Origin of spring water employing a multiparametric approach with special focus on stable isotopes $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the Lagoa Santa Karst region, Southern Brazil. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 56(2): 158-169. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1714608>
- RIOS, A.P.J. 2016. *Isótopos de O e H na análise de anomalias de bário na região de Marília – SP*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 129 p. <https://dx.doi.org/10.11606/D.44.2017.tde-27032017-09345>
- RISI, C.; BONY, S.; VIMEUX, F. 2008. Influence of convective processes on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113: D19306. <https://doi.org/10.1029/2008JD009943>
- RISI, C.; BONY, S.; VIMEUX, F.; CHONG, M.; DESCROIXE, L. 2010. Evolution of the stable water isotopic composition of the rain sampled along Sahelian squall lines. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 136(S1): 227-242. <https://doi.org/10.1002/qj.485>
- RISI, C.; NOONE, D.; FRANKENBERG, C.; WORDEN, J. 2013. Role of continental recycling in intraseasonal variations of continental moisture as deduced from model simulations and water vapor isotopic measurements. *Water Resources Research*, 49(7): 4136-4156. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20312>
- ROCHA, L.P.F.O. 2015. *Hidroquímica do aquífero costeiro do município de Itarema - Ceará*. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado, 312 p.
- ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONFIANTINI, R. 1993. Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. *Climate*

- Change in Continental Isotopic Records*, Monograph 78: 1-36. <https://doi.org/10.1029/GM078p0001>
- SALATI, E.; DALL'OLIO, A.; MATSUI, E.; GAT, J.R. 1979. Recycling of Water in the Amazon Basin: An Isotopic Study. *Water Resources Research*, 15(5): 1250-1258. <https://doi.org/10.1029/WR015i005p01250>
- SALLES, L.Q.; LEAL, L.R.B.; PEREIRA, R.G.F.A.; LAUREANO, F.V.; NASCIMENTO, S.A.M.; ZUCCHI, M.R.; BARBOSA, N.S. 2019. Ferramentas Hidrogeoquímicas e Isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) Aplicadas no Entendimento dos Processos de Salinização da Água Subterrânea em Aquíferos Carbonáticos Proterozoicos: Evidência do Semiárido do Nordeste Brasileiro. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*, 42(2): 117-125. http://dx.doi.org/10.11137/2019_2_117_125
- SÁNCHEZ-MURILLO, R.; BIRKEL, C., WELSH, K.; ESQUIVEL-FERNÁNDEZ, G.; CORRALES-SALAZAR, J.; BOLL, J.; BROOKS, E.; ROUPSARD, O.; SÁENZ-ROSALES, O.; KATCHAN, I.; ARCE-MESÉN, R.; SOULSBY, C.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.J. 2016. Key drivers controlling stable isotope variations in daily precipitation of Costa Rica: Caribbean Sea versus Eastern Pacific Ocean moisture sources. *Quaternary Science Reviews*, 131(part B): 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.08.028>
- SÁNCHEZ-MURILLO, R.; ESQUIVEL-HERNÁNDEZ, G.; SÁENZ-ROSALES, O.; PIEDRA-MARÍN, G.; FONSECA-SÁNCHEZ, A.; MADRIGAL-SOLÍS, H.; ULLOA-CHAVERRI, F.; ROJAS-JIMÉNEZ, L.D.; VARGAS-VÍQUEZ, J.A. 2017. Isotopic composition in precipitation and groundwater in the northern mountainous region of the Central Valley of Costa Rica. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 53(1): 1-17. <https://doi.org/10.1080/10256016.2016.1193503>
- SANTAROSA, L.V.; GASTMANS, D.; SANCHÉZ-MURILLO, R.; SANTOS, V.; BATISTA, L.V.; BETENCUR, S.B. 2021. Stable isotopes reveal groundwater to river connectivity in a mesoscale subtropical watershed. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 57(3): 236-253. <https://doi.org/10.1080/10256016.2021.1877701>
- SANTIAGO, M.F.; SILVA, C.M.S.V.; MENDES FILHO, J.; FRISCHKORN, H. 1997. Characterization of groundwater in the Cariri (Ceará, Brazil) by environmental isotopes and electric conductivity. *Radiocarbon*, 39(1): 49-59. <https://doi.org/10.1017/S0033822200040893>
- SANTOS, C.P.L.; LEAL, L.R.B.; AZEVEDO, A.E.G.; ZUCCHI, M.R.; DUTTON, A.R. 2019. Hydrogeological Characterization of the Aquifers of the Salitre Region Through Stable Isotopes (δD and $\delta^{18}\text{O}$) and Geochemistry. *Brazilian Journal of Geophysics*, 37(4): 419-433. <http://dx.doi.org/10.22564/rbgf.v37i4.2019>
- SANTOS, M.R. 2017. *Análise estatística de dados hidrogeoquímicos e aplicação de isótopos ambientais estáveis de H, O e Pb no estudo do Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano no município de Porto Alegre, RS*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande de Sul, Porto Alegre, Monografia de Graduação, 113 p.
- SANTOS, V.; OLIVEIRA, M.D.; BOLL, J.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; ANTONIO, A.M.; GOZZO, L.F.; GASTMANS, D. 2019a. Isotopic composition of precipitation during strong El Niño – Southern Oscillation events in the Southeast Region of Brazil. *Hydrological Processes*, 33(4): 647-660. <https://doi.org/10.1002/hyp.13351>
- SANTOS, V.; GASTMANS, D.; SANTAROSA, L.V.; BATISTA, L.V.; BETANCUR, S.B.; OLIVEIRA, M.E.D.; FILHO, A.J.P. 2019b. Variabilidade da Composição Isotópica da Precipitação na Região Central do Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, 33(2): 171-181. <https://doi.org/10.14295/ras.v33i2.29474>
- SANTOS, V.; GASTMANS, D.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; GOZZO, L.F.; BATISTA, L.V.; Manzione, R.L.; Martinez, J. 2019c. Regional atmospheric dynamics govern interannual and seasonal stable isotope composition in southeastern Brazil. *Journal of Hydrology*, 579: 124-136. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124136>

- SHIKLOMANOV, I.A. 2000. Appraisal and assessment of world water resources. *Water International*, 25(1): 11-32. <https://doi.org/10.1080/02508060008686794>
- SILVA, R.B.G. 1983. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 133 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.1983.tde-28082015-135247>
- SILVA, F.J.A.; ALMEIDA, M.M.M.; FERNANDES, A.L.C. 2002. Hidroquímica de águas subterrâneas do cristalino no trópico semiárido nordestino, Brasil. In: APESB/APRH, SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 10, Braga.
- SILVA, J.A.F. 2018. *Estimativa de recarga e caracterização hidroquímica e isotópica das águas subterrâneas dos aquíferos da região do canal do Jurubatuba*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 219 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.2018.tde-10092018-140016>
- SILVA, P.S. 2016. *Avaliação de viabilidade de aplicação de técnicas de recarga artificial em aquíferos salinizados, fraturados, Petrolina – PE*. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Brasília, Dissertação de Mestrado, Brasília, 121 p.
- SILVA, T.A.; ROSÁRIO, F.F., SILVA JÚNIOR, G.C. 2020. Environmental isotopes and hydrochemical tracers applied to hydrogeological conceptual modeling of the southwest portion of the Amazon Aquifer System (Acre, Brazil). *Applied Geochemistry*, 120: 104670. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104670>
- SILVEIRA, C.S.; SILVA JUNIOR, G.C. 2002. O Uso de Isótopos Ambientais em Estudos Hidrogeológicos no Brasil: Uma Resenha Crítica. *Anuário do Instituto de Geociências*, 25: 25-43.
- SIMÕES FILHO, F.F.L.; FERNANDES, H.M.; SANTOS, R.R.; SILVA, L. F.; ARAVENA, R., GODOY, M.L.; PEREIRA FILHO, H.A. 2006. Caracterização Hidrogeoquímica, Avaliação da Qualidade e da Recarga em Aquíferos do Semi-Arido associados à mineração de Urânio (Caetité, BA). In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14, Curitiba, Anais.
- SOLER, A.; BONOTTO, D.M. 2015. Hydrochemical and stable isotopes (H, O, S) signatures in deep groundwaters of Paraná basin, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 73: 95-113. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3397-0>
- SOLER, A.; BONOTTO, D.M. 2020. Stable isotopes (H, O, S) signatures evidencing evolutionary trends of Brazilian spas groundwaters. *Journal of Geochemical Exploration*, 210: 106452. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106452>
- SOUSA, E.S. 2018. *Caracterização hidroquímica e isotópica das águas superficiais e subterrâneas no entorno da Lagoa da Confusão, Tocantins, Brasil*. Universidade Federal do Tocantins, Palmas, Dissertação de Mestrado, 100 p.
- SOUZA, M.M. 2013. *Determinação das áreas de recarga para a gestão do Sistema Aquífero Fissuro-Cárstico da região de São Sebastião/DF*. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Dissertação de Mestrado, 73 p.
- SOUZA, E.L.; GALVÃO, P.; ALMEIDA, R.; PINHEIRO, C.; BAESSA, M.; CABRAL, M. 2015. Stable Isotopes Studies in the Urucu Oil Province, Amazon Region, Brazil. *Journal of Water Resource and Protection*, 7(3): 131-142. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2015.73011>
- SRACEK, O.; HIRATA, R. 2002. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. *Hydrogeology Journal*, 10: 643-655. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0222-8>
- STRADIOTO, M.R.; CHANG, H.K. 2015. Composição isotópica – d¹⁸O e dD – das águas do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo. *Geociências*, 34(3): 411-422.

- STUTE, M.; FORSTER, M.; FRISCHKORN, H.; SEREJO, A.; CLARK, J.F.; SCHLOSSER, P.; BROECKER, W.S.; BONANI, G. 1995. Cooling of Tropical Brazil (5°C) During the Last Glacial Maximum. *Science*, 269(5222):379-383. <https://doi.org/10.1126/science.269.5222.379>
- TAYLOR, R.G.; SCANLON, B.; DÖLL, P.; RODELL, M.; VAN BEEK, R.; WADA, Y.; LONGUEVERGNE, L.; LEBLANC, M.; FAMIGLIETTI, J.S.; EDMUNDS, M.; KONIKOW, L.; GREEN, T.R.; CHEN, J.; TANIGUCHI, M.; BIERKENS, M.F.P.; MACDONALD, A.; FAN, Y.; MAXWELL, R.M.; YECHIELI, Y.; GURDAK, J.J.; ALLEN, D.M.; SHAMSUDDUHA, M.; HISCOCK, K.; YEH, P.J.F.; HOLMAN, I.; TREIDEL, H. 2012. Groundwater and climate change. *Nature Climate Change*, 3(4): 322-329. <https://doi.org/10.1038/nclimate1744>
- TEIXEIRA, Z.A.; KICH, E.M.; RODRIGUES NETO, M.P.; FILGUEIRA, J.G.; MELATI, M.D.; GASTMANS, D. 2018. Composição isotópica ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$) das águas subterrâneas dos aquíferos da região do Cariri (CE). In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 20, Campinas, *Anais*.
- TORRI, G.; MA, D.; KUANG, Z. 2017. Stable water isotopes and large-scale vertical motions in the tropics. *Journal of Geophysical Research*, 122(7): 3703-3717. <https://doi.org/10.1002/2016JD026154>
- UREY, H.C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 562-581. <https://doi.org/10.1039/JR9470000562>
- VIDAL, A.C. 2002. *Estudo Hidrogeológico do Aquífero Tubarão na área de afloramento da porção central do Estado de São Paulo*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 122 p.
- VILLANUEVA, T.C.B.; LEAL, L.R.B.; ZUCCHI, M.R.; AZEVEDO, A.E.G.; MIRANDA, J.G.V.; VILLANUEVA, P.R. 2014. Avaliação Isotópica e Hidroquímica do Aquífero Cárstico Salitre na Região de Irecê, Bahia. *Águas Subterrâneas*, 28(2): 82-94. <https://doi.org/10.14295/ras.v28i2.27942>
- VIVIANI-LIMA, J.B. 2007. *Estimativa de recarga em áreas urbanizadas: estudo de caso na bacia do Alto Tietê (SP)*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 220 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.2007.tde-15052008-101148>
- VUILLE, M.; WERNER, M. 2005. Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: Observations and model results. *Climate Dynamics*, 25(4): 401-413. <https://doi.org/10.1007/s00382-005-0049-9>
- WAHNFRIED, I. 2010. *Modelo conceitual de fluxo do aquífero Serra Geral e do Sistema Aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto, SP*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 135 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.2010.tde-07072010-163245>
- WASSENAAR, L.; COPLEN, T.; AGGARWAL, P. 2014. Approaches for achieving long-term accuracy and precision of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ for waters analyzed using laser absorption spectrometers. *Environmental Science and Technology*, 48(2): 1123-1131. <https://doi.org/10.1021/es403354n>
- WINDHORST, D.; WALTZ, T.; TIMBE, E.; FREDE, H. G.; BREUER, L. 2013. Impact of elevation and weather patterns on the isotopic composition of precipitation in a tropical montane rainforest. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(1): 409-419. <https://doi.org/10.5194/hess-17-409-2013>
- WINNICK, M.J.; CHAMBERLAIN, C.P.; CAVES, J.K.; WELKER, J. M. 2014. Quantifying the isotopic “continental effect”. *Earth and Planetary Science Letters*, 406: 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.09.005>
- WU, H.; ZHANG, X.; XIAOYAN, L.; LI, G.; HUANG, Y. 2015. Seasonal variations of deuterium and oxygen-18 isotopes and their response to moisture source for precipitation events in the subtropical monsoon region. *Hydrological Processes*, 29(1): 90-102. <https://doi.org/10.1002/hyp.10132>

da recarga, várias questões ainda permanecem em aberto no cenário nacional. Neste sentido, a utilização de isótopos estáveis de H e O, associada a outros traçadores, como gases nobres, por exemplo, irá aportar elementos adicionais na avaliação de misturas entre águas com tempos de residência distintos, assim como na reconstituição climática de paleorecargas, especialmente entre os aquíferos das grandes bacias sedimentares (Amazonas, Paraná e Araripe, por exemplo). Além disso, menciona-se aqui o excesso de deutério como sendo uma variável isotópica de segunda ordem de relevante importância na interpretação de processos hidrológicos e que, até o presente momento, não vem sendo analisada de maneira consistente na maior parte dos estudos.

A sistematização de informações relativas à composição isotópica da precipitação e das águas subterrâneas também abrem precedentes para ampliação de estudos relativos à composição isotópica de águas superficiais. Iniciativas como a GNIR (*Global Network of Isotopes in Rivers*), em implantação no Brasil, pode auxiliar no desenvolvimento de pesquisas que considerem a conexão entre águas subterrâneas e superficiais. Esses estudos ainda são muito incipientes no Brasil, e dependentes do conhecimento detalhado do comportamento de cada uma dessas fontes para interpretações de processos hidrológicos. Estudos isotópicos em bacias hidrográficas visam compreender: a variabilidade espacial (distribuição dos sistemas aquíferos) e temporal (período de predominância das fontes) das águas subterrâneas (fluxo de base) e das precipitações (escoamento direto) na formação das vazões; tempo de residência; processos evaporativos; efeitos da antropização nas bacias, separação de hidrogramas, entre outros.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a FAPESP (processos 2012/00241-5, 2015/15749-2 e 2018/06666-4), CNPq (processo 404979/2018-1) e a Agência Internacional de Energia Atômica (Research Contract #17984 e #23531), pela concessão de auxílios que possibilitaram a realização de inúmeras pesquisas mencionadas nesse artigo. Ao CNPq pela concessão de bolsas de mestrado aos autores LNG (processo 134432/2019-3); CL (processo 134919/2019-0), CSQ (processo 130944/2019-0) e a FAPESP pela concessão de bolsa de doutorado aos autores VS (processo 2019/03467-3) e LVS (processo 2017/13576-9).

Finalizando os autores agradecem aos editores da Revista do Instituto Geológico, Dr. Silvio Hiruma e Dr^a Sibebe Ezaki, e a um revisor anônimo pelas excelentes sugestões e comentários oportunos, que muito contribuíram para a melhoria do manuscrito original.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, B.W.; BISHOP, K.; ZARNETSKE, J.P.; MINAUDO, C.; CHAPIN III, F.S.; KRAUSE, S.; HANNAH, D.M.; CONNER, L.; ELLISON, D.; GODSEY, S.E.; PLONT, S.; MARÇAIS, J.; KOLBE, T.; HUEBNER, A.; FREI, R.J.; HAMPTON, T.; GU, S.; BUHMAN, M.. SAYEDI, S.S.; URSACHE, O.; CHAPIN, M.; HENDERSON, K.D.; PINAY, G. 2019. Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions. *Nature Geoscience*, 12: 533-540. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0374-y>
- AESCHBACH-HERTIG, W.; GLEESON, T. 2012. Regional strategies for the accelerating global problem of groundwater depletion. *Nature Geoscience*, 5(12): 853-861. <https://doi.org/10.1038/ngeo1617>
- AGGARWAL, P.K.; ALDUCHOV, O.A.; FROELICH, K.O.; ARAGUAS-ARAGUAS, L.J.; STURCHIO, N.C.; KURITA, N. 2012. Stable isotopes in global precipitation: A unified interpretation based on atmospheric moisture residence time. *Geophysical Research Letters*, 39: 1-6. <https://doi.org/10.1029/2012GL051937>
- AGGARWAL, P.K.; ROMATSCHKE, U.; ARAGUAS-ARAGUAS, L.; BELACHEW, D.; LONGSTAFFE, F.J.; BERG, P.; SCHUMACHER, C.; FUNK, A. 2016. Proportions of convective and stratiform precipitation revealed in water isotope ratios. *Nature Geoscience*, 9(8): 624-629. <https://doi.org/10.1038/ngeo2739>
- AGUIAR, R.P.S. 2015. *Uso de Isótopos como Traçadores Naturais de Águas Subterrâneas: Aplicação à Bacia do Córrego Engenho Nogueira*. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Dissertação de Mestrado, 137 p.

- ALBERTI, H.L.C. 2017. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas impactadas pela drenagem ácida da mina de urânio – Osamu Utsumi, planalto de Poços de Caldas (MG)*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Tese de Doutorado, 198 p.
- ALMEIDA, T.I.R.; KARMANN, I.; PARANHOS FILHO, A.C.; SÍGOLO, J.B.; BERTOLO, R.A. 2010. Os diferentes graus de isolamento da água subterrânea como origem de sua variabilidade: evidências isotópicas, hidroquímicas e da variação sazonal do nível da água no Pantanal da Nhecolândia. *Geologia USP: Série Científica*, 10(3): 37-47. <https://doi.org/10.5327/Z1519-874X2010000300003>
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2010. Vol. IV – Hidroquímica, Vulnerabilidade dos Aquíferos e Riscos de Contaminação. In: *Avaliação dos recursos hídricos subterrâneos e proposição de modelo de gestão compartilhada para os aquíferos da Chapada do Apodi, entre os Estados do Rio Grande do Norte e Ceará*. Brasília, ANA, 151 p. (Relatório Final).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2011. *Estudos Hidrogeológicos para Subsidiar a Gestão Sustentável dos Recursos Hídricos Subterrâneos na Região Metropolitana de Maceió*. Brasília, ANA (Relatório Final).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2015. Volume IV - Hidrogeoquímica da Província Hidrogeológica Amazonas. In: *Avaliação dos aquíferos das Bacias Sedimentares da Província Hidrogeológica Amazonas no Brasil (escala 1:1.000.000) e Cidades Pilotos (escala 1:50.000)*. Brasília, ANA, 597 p.
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2016. Estudo de vulnerabilidade natural à contaminação e estratégias de proteção do sistema Aquífero Guarani nas áreas de afloramento. Brasília, ANA, 343 p. (Relatório Final - Tomo I).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2017. *Estudos hidrogeológicos e de vulnerabilidade do Sistema Aquífero Urucuia: Proposição de modelo de gestão integrada compartilhada. Caracterização hidrogeoquímica das águas dos Sistemas Aquíferos Urucuia (SAU) e Areado (SAA)*. Brasília, ANA, 179 p. (Relatório Técnico Temático).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2018. *Estudos hidrogeológicos para a Gestão das Águas Subterrâneas da Região de Belém/PA*. Brasília, ANA, 164 p. (Relatório Final – Volume 2).
- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2020. *Aquífero Alter do Chão é o maior reservatório de água do planeta*. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. Acesso em 10 setembro de 2020. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/noticias-a-nt-iga-s/a-qu-afero-alter-do-chapso-a-c-o-maior-reservata3rio.2019-03-15.3692202018>
- ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; FROEHLICH, K.; ROZANSKI, K. 1998. Stable isotope composition of precipitation over Southeast Asia. *Journal of Geophysical Research*, 103(D22): 28721-28742. <https://doi.org/10.1029/98JD02582>
- ARAÚJO, V.P.; SOBRINHO, G.A.N.; FREITAS, L.D.; FRANKLIN, M.R. 2017. Groundwater isotopic variations in a uranium mining site: subsidies for contamination studies. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 05(2): 01-23. <https://doi.org/10.15392/bjrs.v5i2.276>
- ASSINE, M.L.; MERINO, E.R.; PUPIM, F.N.; WARREN, L.V.; GUERREIRO, R.L.; MCGLUE, M.M. 2015. Geology and Geomorphology of the Pantanal Basin. In: I. Bergier, M. Assine (ed.) *Dynamics of the Pantanal Wetland in South America. The Handbook of Environmental Chemistry*, 37, p. 23-50. http://dx.doi.org/10.1007/698_2015_349
- AYER, J.E.B.; CORRÊA, W. S.; PEREIRA, S.Y. 2016. Características físicas, químicas e isotópicas das águas subterrâneas de Águas de Lindóia e Lindóia – Revisão. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 19, Campinas. <https://doi.org/10.14295/ras.v0i0.28748>

- AZEVEDO, J.H. 2019. *Fluxos subterrâneos e recarga do Sistema Aquífero Alter do Chão em lateritos amazônicos: estudo de caso em Porto Trombetas, Pará*. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Tese de Doutorado, 139 p.
- BARBOSA, N.S. 2016. *Hidrogeologia do Sistema Aquífero Urucuia, Bahia*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Tese de Doutorado, 168 p.
- BARISON, M.R. 2003. *Estudo hidrogeoquímico da porção meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 153 p.
- BARROS, J.F.; ALMEIDA, J.B.; SILVA, C.M.S.V.; MENDES FILHO, J.; MESQUITA, B.A.; SANTIAGO, M.M.F.; FRISCHKORN, H. 2015. Caracterização isotópica (^{18}O , D) e hidroquímica das águas da bacia do rio da Prata de São Luís/MA e vizinhança. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 20(2): 404-410. <http://dx.doi.org/10.21168/rbrh.v20n2.p404-410>
- BATISTA, J.R.X.; SANTIAGO, M.M.F.; FRISCHKORN, H.; FILHO, M.J.; FORSTER, M. 1998. Isótopos ambientais na água subterrânea de Picos – PI. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10, São Luiz, *Anais*, 10 p.
- BATISTA, L.V.; GASTMANS, D.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; FARINHA, B.S.; SANTOS, S.M.R.; KIANG, C.H. 2018. Groundwater and surface water connectivity within the recharge area of Guarani aquifer system during El Niño 2014-2016. *Hydrological Processes*, 32: 2483-2495. <https://doi.org/10.1002/hyp.13211>
- BATISTA, L.V. 2019. *Desvendando a movimentação da água em área de recarga do Sistema Aquífero Guarani (SAG), utilizando análise hidrológica e traçadores isotópicos*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 112 p.
- BERTRAND, G.; HIRATA, R.; AULER, A.; CRUZ, F.; CARY, L.; PÉTELET-GIRAUD, E.; CHATTON, E.; AQUILINA, L.; MOQUET, J.; BUSTAMANTE, G.; MILLO, C.; MARTINS, V.; MONTENEGRO, S.; CELLEJEANTON, H. 2017. Groundwater isotopic data as potential proxy for Holocene paleohydroclimatic and paleoecological models in NE Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 469: 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.01.004>
- BISWAL, B.; KUMAR, D.N. 2014. Study of dynamic behavior of recession curves. *Hydrological Processes*. 28(3): 784-792. <https://doi.org/10.1002/hyp.9604>
- BONOTTO, D.M.; ELLIOT, T. 2017. Trace elements, REEs and stable isotopes (B, Sr) in GAS groundwater, São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 76(7): 1-15. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6590-0>
- BORTOLIN, T.A. 2014. *Padrões hidroquímicos e isotópicos do Sistema Aquífero Serra Geral no município de Carlos Barbosa, região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul*. Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Dissertação de Mestrado, 116 p.
- CAMPOS, J.E.G.; FREITAS-SILVA, F.H. 1998. *Inventário hidrogeológico e dos recursos hídricos superficiais do Distrito Federal*. IEMA/SEMATEC/UnB, Brasília, 87 p. (Relatório Técnico Parte IV).
- CARACAS, I.B. 2013. *Influência da salinização em parâmetros de qualidade das águas subterrâneas na região costeira do Baixo Jaguaribe*. Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Dissertação de Mestrado, 90 p.
- CARNEIRO, C.E.C.D.; SANTIAGO, M.M.F.; FRISCHKORN, H.; FILHO, J.M.; FORSTER, M. 1998. Oxigênio-18, deutério e condutividade elétrica para caracterização da água subterrânea no Vale do Gurguéia. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10, São Luiz, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22258>

- CARVALHO, J.V. 2018. *Hidrogeoquímica e Isótopos Estáveis das Águas Subterrâneas do Aquífero Bambuí (Bahia, Brasil)*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Dissertação de Mestrado, 54 p.
- CARY, L.; PÉTELET-GIRAUD, E.; BERTRAND, G.; KLOPPMANN, W.; AQUILINA, L.; MARTINS, V.; HIRATA, R.; MONTENEGRO, S.; PAUWELS, H.; CHATTON, E.; FRANZEN, M.; AUROUET, A. 2015. Origins and processes of groundwater salinization in the urban coastal aquifers of Recife (Pernambuco, Brazil): A multi-isotope approach. *Science of The Total Environment*, 530-531: 411-429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.015>
- CHANG, H.K.; GONÇALVES, R.D.; AGGARWAL, P.K.; STRADIOTO, M.R.; HESPANHOL, E.C.B.; STURCHIO, N.; ROMATSCHKE, U.; ARAGUAS, L.J.A. 2020. Groundwater isotope ratios reflect convective and stratiform (paleo)precipitation fractions in Brazil. *Journal of Hydrology*, 585: 124801. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124801>
- CHATTON, E.; AQUILINA, L.; PÉTELET-GIRAUD, E.; CARY, L.; BERTRAND, G.; LABASQUE, T.; HIRATA, R.; MARTINS, V.; MONTENEGRO, S.; VERGNAUD, V.; AUROUET, A.; KLOPPMANN, W.; PAUWELS, H. 2016. Glacial recharge, salinisation and anthropogenic contamination in the coastal aquifers of Recife (Brazil). *Science of The Total Environment*, 569-570: 1114-1125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.180>
- CHERRY, M.; GILMORE, T.; MITTELSTET, A.; GASTMANS, D.; SANTOS, V.; GATES, J.B. 2020. Recharge seasonality based on stable isotopes: Nongrowing season bias altered by irrigation in Nebraska. *Hydrological Processes*, 34(7): 1-12. <https://doi.org/10.1002/hyp.13683>
- CLARK, I.; FRITZ, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton, CRC Press, 342 p.
- CLARK, I.D. 2015. *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. Boca Raton, CRC Press, 456 p. <https://doi.org/10.1201/b18347>
- COGERH – COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS. 2009. *Plano de Monitoramento e Gestão dos Aquíferos da Bacia do Araripe*. Governo do Estado do Ceará, Fortaleza, 270 p. Disponível em: https://portal.cogerh.com.br/w_p-content/uploads/2018/10/Plano-de-Monitoramento-e-Gest%c3%a3o-dos-Aqu%c3%adferos-da-Bacia-do-Araripe.pdf
- COGERH – COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS. 2011. *Estudo de qualidade das águas subterrâneas da Bacia Araripe, Ceará*. COGERH, Governo do Estado do Ceará, Fortaleza, 115 p. (Vol. 1, Relatório Final).
- COGERH – COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS. 2017. *Estudos Quali-quantitativos das Águas Subterrâneas das Águas Subterrâneas da Bacia do Araripe (2016-2017)*. COGERH, Governo do Estado do Ceará, Fortaleza, 450 p.
- COPLEN, T. R.; HERCZEG, A. L.; BARNES, C. 2000. Isotope Engineering – Using Stable Isotopes of the Water Molecule to Solve Practical Problems. In: P. Cook & A.L. Herczeg (eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Boston, Springer, p. 79-110. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6_3
- CORRÊA, W.S. 2019. *Planície aluvionar do Rio Mogi – Guaçú – SP: Caracterização hidroquímica e isotópica das águas*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Dissertação de Mestrado, 152 p.
- COSTA, A.B.; EXPEDITO, A.; AZEVEDO, G. 2007. Avaliação do Padrão da Composição Isotópica de Águas na Bacia do Rio Joanes: Implicações para a Interação entre Águas Superficiais e Subterrâneas. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 12(3): 211-219. <https://doi.org/10.21168/rbrh.v12n3.p211-219>
- COSTA FILHO, W.D.; SANTIAGO, M.M.F.; COSTA, W.D.; MENDES FILHO, J. 1998. Isótopos estáveis e a qualidade das águas subterrâneas na planície do Recife. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10,

- São Luiz, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22274>
- COTA, S.; PEIXOTO, C.M.; BARRETO, A. A.; GASTMANS, D.; SANTOS, V.; TERZER, S.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L. 2013. Gnip Stations in Brazil: Importance, past and current developments. *In: ABAS, CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 3*, São Paulo, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/27504>
- CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. 1993. *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas & SIG*. BIZZI, L.A.; SCHOBENHAUS, C.; GONÇALVES, J.H.; BAARS, F.J.; DELGADO, I.M.; ABRAM, M.B.; LEÃO NETO, R.; MATOS, G.M.M.; SANTOS, J.O.S. (eds). – Brasília, 692p. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/5006>
- CRAIG, H. 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science*, 133(3465): 1702-1703. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
- CRAIG, H.; GORDON, L. 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. *In: E. Tongiorgi (ed.) Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, p. 9-130.
- CRESPI, A.M. 2013. *Aplicação de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como traçadores de anomalias hidrogeoquímicas de bário no Sistema Aquífero Bauru no município Gália (SP)*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 74p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2013.tde-06122013-091126>
- CROSBIE, R.S.; SCANLON, B.R.; MPELASOKA, F.S.; REEDY, R.C.; GATES, J.B.; ZHANG, L. 2013. Potential climate change effects on groundwater recharge in the High Plains Aquifer, USA. *Water Resources Research*, 49(7): 3936-3951. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20292>
- CRUZ JR.; FW.; KARMANN, I.; VIANNA JR., O.; BURNS, S.J.; FERRARI, J.A.; VUILLE, M.; SIAL, A.N.; MOREIRA, M.Z. 2005. Stable isotope study of cave percolation waters in subtropical Brazil: Implications for paleoclimate inferences from speleothems. *Chemical Geology*, 220 (3/4): 245-262. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.04.001>
- DALL'OLIO, A.; SALATI, E.; AZEVEDO, C.T.; MATSUI, E. 1979. Modelo de fracionamento isotópico da água na bacia Amazônica (Primeira aproximação). *Acta Amazonica*, 9(4): 675-678. <https://doi.org/10.1590/1809-43921979094675>
- DANSGAARD, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4): 436-468. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v16i4.8993>
- DIAS, J.P.R.V. 2005. *Composição isotópica de oxigênio e hidrogênio ($\delta^{18}O$ e δD) da precipitação e sua relação com as águas subterrâneas na cidade de São Paulo*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. Dissertação de Mestrado, 98 p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2016.tde-22012016-142421>
- DINIZ, H.N. 1990. *Estudo hidrogeológico do subgrupo Itararé no Médio Rio Tiête, Município de Tiête, SP*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 121 p.
- DUTTON, A.R. 1995. Groundwater isotopic evidence for paleorecharge in US High Plains aquifers. *Quaternary Research*, 43(2): 221-231. <https://doi.org/10.1006/qres.1995.1022>
- ELLIOT, T.; BONOTTO, D.M. 2017. Hydrogeochemical and isotopic indicators of vulnerability and sustainability in the GAS aquifer, São Paulo State, Brazil. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 14: 130-149. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.10.006>
- ENGELBRECHT, B.Z. 2017. *Modelo conceitual de circulação de água subterrânea em aquífero cristalino no município de Itu/SP*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Dissertação de Mestrado, 88 p.

- EZAKI, S.; IRITANI, M.A.; ODA, G.H.; GASTMANS, D.; YOSHINAGA- PEREIRA, S. 2016. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas na porção central do Aquífero Tubarão, estado de São Paulo – Resultados Preliminares. *In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 19, Campinas, *Anais*. <https://doi.org/10.14295/ras.v0i0.28765>
- EZAKI, S.; GASTMANS, D.; IRITANI, M.A.; SANTOS, V.; STRADIOTO, M.R. 2020. Geochemical evolution, residence times and recharge conditions of the multilayered Tubarão aquifer system (State of São Paulo – Brazil) as indicated by hydrochemical, stable isotope and ^{14}C data. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 56(5-6): 495-512. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1797714>
- FAMIGLIETTI, J.S. 2014. The global groundwater crisis. *Nature Climate Change*, 4: 945–948, <https://doi.org/10.1038/nclimate2425>
- FERNANDES, A.J.; MANDANER, C.H.; ROULEAU, A. 2011. Análise das fraturas nos basaltos de Ribeirão Preto, SP: aplicação à elaboração de modelo hidrogeológico conceitual. *Geologia USP (Série Científica)*, 11(3): 43-64. <http://dx.doi.org/10.5327/Z1519-874X2011000300003>
- FONTES, A.S.; ZUCCHI, M.R.; MEDEIROS, Y.D.P.; AZEVEDO, A.E.G. 2011. Estudo da Dinâmica do Fluxo de Água na Bacia do Rio Jacuípe por Meio de Traçadores Ambientais. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 16(3): 27-36. <https://10.21168/rbrh.v16n3.p27-36>
- FRANZINI, A.S.; KIRCHHEIM, R.E.; NOGUEIRA, G.S.; NIEMAYER, A.F.; OLIVEIRA, F.R.; GASTMANS, D. 2019. The new GNIP Network in Brazil: An example of Sound Institutional Arrangements. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ISOTOPE HYDROLOGY: ADVANCING THE UNDERSTANDING OF WATER CYCLE PROCESSES*. Vienna: International Atomic Energy Agency (IAEA).
- FREEMAN, K.H. 2014. Earth science: Controls on isotopic gradients in rain. *Nature*, 516: 41-42. <https://doi.org/10.1038/516041a>
- FREITAS, M.A. 2016. *Hidrogeoquímica e isótopo de águas com alta salinidade do Sistema Aquífero Serra Geral na região do Alto Rio Uruguai, Brasil*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Tese de Doutorado, 195 p.
- FREITAS, J.G.; FURQUIM, S.A.C.; ARAVENA, R.; CARDOSO, E.L. 2019. Interaction between lakes' surface water and groundwater in the Pantanal wetland, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 78(139). <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8140-4>
- FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.F.; SEREJO, A.N. 1989. Isotope study of wells in crystalline rock of the semi-arid northeast of Brazil. *In: ESTUDIOS DE HIDROLOGIA ISOTÓPICA EN AMERICA LATINA*, Isotope Hydrology Investigations in Latin America, Viena, OIEA, p. 73-89.
- FRISCHKORN, H.; HORN, P.; SANTIAGO, M.M.F.; MENDONÇA, L.A.R. 2002. Origem da água no lençol de Fortaleza. *In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 12, Florianópolis, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22811>
- FROEHLICH, K.; GIBSON, J.J.; AGGARWAL, P. 2002. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance. International conference on study of environmental change using isotope techniques; Vienna, p. 54-66.
- GALLO, G.; SINELLI, O. 1980. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas na região de Ribeirão Preto (SP). *Revista Brasileira de Geociências*, 10(2): 129-140.
- GALVÃO, P.; HIRATA, R.; HALIHAN, T.; TERADA, R. 2017. Recharge sources and hydrochemical evolution of an urban karst aquifer, Sete Lagoas, MG, Brazil. *Environmental Earth Science*, 76(159). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6482-3>
- GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; HUTCHEON, I. 2010a. Stable isotopes (^2H , ^{18}O and ^{13}C) in groundwaters from the northwestern portion of the Guarani Aquifer System

- (Brazil). *Hydrogeology Journal*, 18: 1497-1513. <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0612-2>
- GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; HUTCHEON, I. 2010b. Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features. *Applied Geochemistry*, 25(1): 16-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.024>
- GASTMANS, D.; HUTCHEON, I.; MENEGÁRIO, A.A.; CHANG, H.H. 2016. Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil). *Journal of Hydrology*, 535: 598-611. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.02.016>
- GASTMANS, D.; SANTOS, V.; GALHARDI, J.A.; GROMBONI, J.F.; BATISTA, L.V.; MIOTLINSKI, K.; CHANG, H.K.; GOVONE, J.S. 2017a. Controls over spatial and seasonal variations on isotopic composition of the precipitation along the central and eastern portion of Brazil. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 53(5): 518-538. <http://dx.doi.org/10.1080/10256016.2017.1305376>
- GASTMANS, D.; MIRA, A.; KIRCHHEIM, R.; VIVES, L.; RODRÍGUEZ, L.; VEROSLAVSKY, G. 2017b. Hypothesis of groundwater flow through geological structures in Guarani Aquifer System (GAS) using Chemical and Isotopic Data. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 136-139. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.030>
- GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A.A.; HUTCHEON, I. 2017c. Stable isotopes, carbon-14 and hydrochemical composition from a basaltic aquifer in São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 76: 150. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-017-6468-1>
- GAT, J.R.; MATSUI, E. 1991. Atmospheric Water Balance in the Amazon Basin: An Isotopic Evapotranspiration Model. *Journal of Geophysical Research*, 96(D7): 13,179-13,188. <https://doi.org/10.1029/91JD00054>
- GONÇALVES, M.V.P. 2014. *Flúor nas Águas Subterrâneas do Aquífero Bambuí no Sudoeste da Bahia (Brasil)*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Tese de Doutorado, 193 p.
- GOMES, D.F.; FRISCHKORN, H.; FREIRE, J.S.S. 2007. Medidas de ^{18}O e hidroquímica de águas superficiais e subterrâneas no estudo da interação rio-aquífero, na região de Limoeiro do Norte – Baixo Jaguaripe – CE. *Águas Subterrâneas*, 21(1): 93-109. <https://doi.org/10.14295/ras.v21i1.16173>
- GOMES, O.V.O. 2012. *Hidrogeoquímica dos aquíferos da Bacia Sedimentar do Macacú – Itaboraí, RJ*. Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Tese de Doutorado, 244 p.
- GONFIANTINI, R. 1985. On The Isotopic Composition of Precipitation in Tropical Stations. *Acta Amazonica*, 15(1-2): 121-139. <https://doi.org/10.1590/1809-43921985152139>
- GORELICK, S.M.; ZHENG, C. 2015. Global change and the groundwater management challenge. *Water Resources Research*, 51(5): 3031-3051. <https://doi.org/10.1002/2014WR016825>
- GRANJEIRO, M.L. 2008. *Contribuição dos isótopos ambientais e hidroquímicos para o conhecimento das águas subterrâneas na bacia de Lavras da Mangabeira*. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Dissertação de Mestrado, 95 p.
- HEALY, R.W. 2010. *Estimating Groundwater Recharge*. Cambridge University Press, Cambridge, 245 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511780745>
- HIRATA, R.A.; SUHOGUSOFF, A.V.; MARCELINI, S.S.; VILAR, P.C.; MARCELINI, L. 2019. *A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento*. Instituto Trata Brasil, Disponível em: http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/aguas-subterraneas-e-saneamento-basico/Estudo_aguas_subterraneas_FINAL.pdf

- HOEFS, J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 286 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70708-0>
- HOELZEL, M. 2018. *Interconectividade de aquíferos e os efeitos da drenagem ácida de mina na qualidade das águas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina (SC)*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Dissertação de Mestrado, 63 p.
- HORITA, J.; ROZANSKI, K.; COHEN, S. 2008. Isotope effects in the evaporation of water: a status report of the Craig–Gordon model. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 44(1): 23-49. <https://doi.org/10.1080/10256010801887174>
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2019. *Mapa de Províncias Estruturais do Brasil, 1:12.000.000*. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/apps/macrocaracterizacao>. Acesso em 28 jul. 2020.
- JASECHKO, S. 2019. Global isotope hydrogeology – Review. *Reviews of Geophysics*, 57(3): 835-965. <https://doi.org/10.1029/2018RG000627>
- JASECHKO, S.; TAYLOR, R.G. 2015. Intensive rainfall recharges tropical groundwaters. *Environmental Research Letters*, 10: 124015. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124015>
- JASECHKO, S.; SHARP, Z.D.; GIBSON, J.J.; BIRKS, S.J., YI, Y.; FAWCETT, P.J. 2013. Terrestrial water fluxes dominated by transpiration. *Nature*, 496: 347-350. <https://doi.org/10.1038/nature11983>
- JASECHKO, S.; BIRKS, S.J.; GLEESON, T.; WADA, Y.; FAWCETT, P.J.; SHARP, Z.D.; MCDONNELL, J.J.; WELKER, J.M. 2014. The pronounced seasonality of global groundwater recharge. *Water Resources Research*, 50: 8845-8867. <https://doi.org/10.1002/2014WR015809>
- JASECHKO, S.; WASSENAAR, L.I.; MAYER, B. 2017. Isotopic evidence for widespread cold-season-biased groundwater recharge and young streamflow across central Canada. *Hydrological Processes*, 31(12): 2196-2209. <https://doi.org/10.1002/hyp.11175>
- JEELANI, G.; KUMAR, U.S.; BHAT, N.A.; SHARMA, S.; KUMAR, B. 2015. Variation of $\delta^{18}\text{O}$, δD and ^3H in karst springs of south Kashmir, western Himalayas (India). *Hydrological Processes*, 29(4): 522-530. <https://doi.org/10.1002/hyp.10162>
- JOUZEL, J.; MERLIVAT, L. 1984. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*. 89(D7): 11.749-11.757. <https://doi.org/10.1029/JD089iD07p11749>
- JUNQUEIRA, T.P. 2020. *Modelo conceitual das águas termais da região da Chapada dos Veadeiros (GO): estudos estruturais, hidroquímicos e isotópicos*. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Dissertação de Mestrado, 101 p.
- KENDALL, C.; COPLEN T.B. 2001. Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States. *Hydrological Process*, 15(7): 1363-1393. <https://doi.org/10.1002/hyp.217>
- KENDALL, C.; MCDONNELL, J.J. 1998. *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier, New York, 839 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-10239-8>
- KREIS, M.; TAUPIN, J. D.; PATRICK, N.; MARTINS, E.S.P.R. 2020. Isotopic characterisation and dating of groundwater recharge mechanisms in crystalline fractured aquifers: example of the semi-arid Banabuiú watershed (Brazil). *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 56(5-6): 418-430. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1797275>
- KIMMELMANN, A.A.S.; SILVA, R.B.G.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. 1986. Hidrologia isotópica do Aquífero Botucatu, Bacia do Paraná, Brasil. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 4, São Paulo, *Anais*, p. 1-25.
- KIMMELMANN, A.A.S.; REBOUÇAS, A.C.; MARLUCIA, M.; SANTIAGO, F. 1989. ^{14}C Analyses of groundwater from the Botucatu Aquifer System in Brazil. *Radiocarbon*,

- 31(3): 926-933. <https://doi.org/10.1017/S0033822200012546>
- KIMMELMANN, A.A.S.; FORSTER, M.; COELHO, R. 1995. Environmental isotope and hydrogeochemical investigation of Bauru and Botucatu aquifers. *In: International Atomic Energy Agency (IAEA), Investigations on hydrology and hydrogeology in Latin America on water resources and groundwater pollution*, Vienna, p. 57-74.
- KIRCHHEIM, R.E.; GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; GILMORE, T.E. 2019. The use of isotopes in evolving groundwater circulation models of regional continental aquifers: The case of the Guarani Aquifer System. *Hydrological Processes*, 33(17): 2266-2278. <https://doi.org/10.1002/hyp.13476>
- KONG, Y.; PANG, Z. 2016. A positive altitude gradient of isotopes in the precipitation over the Tianshan Mountains: Effects of moisture recycling and sub-cloud evaporation. *Journal of Hydrology*, 542(2016): 222-230. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.09.007>
- KURITA, N.; ICHIYANAGI, K.; MATSUMOTO, J.; YAMANAKA, M.D.; OHATA, T. 2009. The relationship between the isotopic content of precipitation and the precipitation amount in tropical regions. *Journal of Geochemical Exploration*, 102(3): 113-122. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2009.03.002>
- LACOUR, J.L.; RISI, C.; WORDEN, J.; CLERBAUX, C.; COHEUR, P.F. 2018. Importance of depth and intensity of convection on the isotopic composition of water vapor as seen from IASI and TES δD observations. *Earth and Planetary Science Letters*, 481(1): 387-394. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.10.048>
- LEE, J.; WORDEN, J.; NOONE, D.; CHAE, J.H.; FRANKENBERG, C. 2015. Isotopic changes due to convective moistening of the lower troposphere associated with variations in the ENSO and IOD from 2005 to 2006. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 67(1): 1-11. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v67.26177>
- LEITE, C.M.C. 2019. *Traçadores ambientais como ferramentas de identificação da origem e idade das águas subterrâneas do sistema de abastecimento público no município de São Carlos*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Tese de Doutorado, 214 p. <https://doi.org/10.11606/T.18.2020.tde-13022020-171557>
- 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. *Supl. Acta Amazonica*, 12(3): 7-13. <https://doi.org/10.1590/1809-43921982123S007>
- LESSA FILHO, J.R. 2017. *Hidrologia e Isótopos Ambientais Aplicados ao Estudo do Pantanal dos Marimbus, Chapada Diamantina, Brasil*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Dissertação de Mestrado, Salvador, 104 p.
- LOPES, E.C.S. 2005. *Estudos hidrogeoquímicos e geofísicos na região da braquidobra de Monte Alegre, PA*. Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Dissertação de Mestrado, Belém, 83 p.
- LOTT, D.A.; STEWART, M.T. 2016. Base flow separation: A comparison of analytical and mass balance methods. *Journal of Hydrology*. 535: 525-533. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.01.063>
- LOUSADA, E.O.; CAMPOS, J.E.G. 2011. Estudos isotópicos em águas subterrâneas do Distrito Federal: subsídios ao modelo conceitual de fluxo. *Revista Brasileira de Geociências*, 41(2): 355-365.
- LUCON, T.N. 2018. *Comportamento Hidrogeoquímico da Região Cárstica do Alto São Francisco (MG): Implicações Associadas a Sazonalidade e Ciclo de Contaminantes, Áreas de Recarga, Descarga e Comunicações Hidráulicas*. Departamento de Geologia da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Tese de Doutorado, Ouro Preto, 167 p.
- LUCON, T.N.; COSTA, A.T.; GALVÃO, P.; LEITE, M.G.P.; MADEIRA, P.; NOGUEIRA, L.B.

2020. Recharge sources and hydraulic communication of karst aquifer, São Miguel watershed, MG, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 100: 102591. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102591>
- LUZ, J.A.G.; COSTA, A.T.; CAMPOS, J.C.V. 2009. *Avaliação sobre as condições atuais de exploração dos poços e dinâmica de fluxo do aquífero Urucuia*. Universidade Federal da Bahia, 89 p. Relatório Final.
- MALDANER, C.H. 2010. *Recarga de aquífero em área urbana: estudo de caso de Urânia (SP)*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, São Paulo, 101 p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2010.tde-08012011-201628>
- MARCHINA, C.; ZUECCO, G.; CHIOGNA, G.; BIANCHINI, G.; CARTURAN, L.; ENGEL, M.; NATALI, C.; BORGA, M.; PENNA, D. 2020. Alternative methods to determine the $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ relationship: An application to different water types. *Journal of Hydrology*, 587: 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124951>
- MARIMON, M.P.C.; KNÖLLER, K.; ROISENBERG, A. 2007. Anomalous fluoride concentration in groundwater—is it natural or pollution? A stable isotope approach. *Isotopes Environmental Health Studies*, 43(2): 165-175. <https://doi.org/10.1080/10256010701360132>
- MARQUES, J.; SANTOS, J.M.; NOVA, N.A.V.; SALATI, E. 1977. Precipitable water and water vapor flux between Belém and Manaus. *Acta Amazonica*, 7(3): 355-362. <https://doi.org/10.1590/1809-43921977073355>
- MARTINELLI, L.A.; GAT, J.R.; CAMARGO, P.B.; LARA, L.L.; OMETTO, J.P.H.B. 2004. The Piracicaba river basin: Isotope hydrology of a tropical river basin under anthropogenic stress. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 40(1): 45-66. <https://doi.org/10.1080/1025601031001652016>
- MARTINS, V.T.S. 2008. *Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como traçadores da recarga e da contaminação de aquíferos metropolitanos: um exemplo da Bacia do Alto Tietê*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 177 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.2008.tde-19122008-084523>
- MATSUI, E. 1971. *Medida da Variação Natural da Relação D/H em Amostras de Água*. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, BC-001, 31 p.
- MATSUI, E.; SALATI, E.; RIBEIRO, M.N.G.; REIS, C.M.; TANCREDI, A.C.S.N.; GAT, J.R. 1983. Precipitation in the Central Amazon Basin: The Isotopic Composition of Rain and Atmospheric Moisture at Belém and Manaus. *Acta Amazonica*, 13(2): 307-369. <https://doi.org/10.1590/1809-43921983132307>
- MATSUYAMA, H.; MIYAOKA, K.; MASUDA, K. 2005. Year-to-Year Variations of the Stable Isotopes in Precipitation in February at Cuibá, Located on the Northern Fringe of Pantanal, Brazil. *Journal of Hydrometeorology*, 6(3): 324-329. <https://www.jstor.org/stable/24910057>
- MAZOR, E.; VUATAZ, F.D., JAFFÉ, F.C. 1985. Tracing groundwater components by chemical, isotopic and physical parameters—Example: Schinznach, Switzerland. *Journal of Hydrology*, 76(3-4): 233-246. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(85\)90135-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(85)90135-0)
- MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.M.F.; FILHO, J.M. 2004. Probing the relationship between surface waters and aquifers by ^{18}O measurements on the top of the Araripe Plateau/NE Brazil. *Environmental Geology*, 46: 295-302. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-0975-6>
- MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.M.F.; FILHO, J.M. 2005. Isotope measurements and ground water flow modeling using MODFLOW for understanding environmental changes caused by a well field in semiarid Brazil. *Environmental Geology*, 47: 1045-1053. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-1237-y>
- MERLIVAT, L.; JOUZEL, J. 1979. Global Climatic Interpretation of the Deuterium-Oxygen 18 Relationship for Precipitation. *Journal of*

- Geophysical Research*, 84(C8): 5029-5033. <https://doi.org/10.1029/JC084iC08p05029>
- MILANI, E.J. 1997. *Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu Relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Tese de Doutorado, 255 p.
- MINARDI, P.S.P., BOMTEMPO, V.L. 2000. Traçadores e Técnicas Isotópicas em Hidrologia Subterrânea: A experiência do CDTN/ CNEN, BRASIL. In: JOINT WORLD CONGRESS ON GROUNDWATER, 1, Anais, 17 p. *Águas Subterrâneas*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23757>
- MINARDI, P.S.P.; VELÁSQUEZ, L.N.M.; Bomtempo, V.L.; COTA, S.D.S.; RODRIGUES, P.C.H. 2008. Técnica isotópicas aplicadas em estudos hidrogeológicos no município de Araguari, MG. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15, Natal, Anais. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23839>
- MIRANDA, T.S. 2011. *Estudo Geofísico e Geológico-Estrutural da Chapada do Apodi, Bacia Potiguar*. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, Dissertação de Mestrado, 179 p.
- MONT'ALVERNE, A.A.F. 1996. *Projeto Avaliação Hidrogeológica da Bacia Sedimentar do Araripe. Programa Nacional de Estudos dos Distritos Mineiros*. Recife: Departamento Nacional de Produção Mineral, Distritos Regionais Pernambuco e Ceará.
- MOOK, W.G. 2000. *Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications*. 39: Volume 1, UNESCO, Paris, 280 p.
- MOURA, I.B.M. 2013. *Estudo das águas da bacia hidrográfica do Rio Banabuiú no trecho entre Quixeramobim e Banabuiú – Ceará, Brasil*. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado, 243 p.
- MULLER, C.L.; BAKER, A.; FAIRCHILD, I.J.; KIDD, C.; BOOMER, I. 2015. Intra- Event Trends in Stable Isotopes: Exploring Midlatitude Precipitation Using a Vertically Pointing Micro Rain Radar. *Journal of Hydrometeorology*, 16(1): 194-213. <https://doi.org/10.1175/JHM-D-14-0038.1>
- NANNI, A.S.; ROISENBERG, A.; HOLLANDA, M.H.B.M.; MARIMON, M.P.C.; VIERO, A.P.; SCHEIBE, L.F. 2013. Fluoride in the Serra Geral Aquifer System: source evaluation using stable isotopes and principal component analysis. *Journal of Geological Research*, 1013: 309638. <https://doi.org/10.1155/2013/309638>
- NASCIMENTO, K.R.F.; COSTA, A.B.; ZUCCHI, M.R., MATOS, C.R.A.; AZEVEDO, A.E.G., PEDREIRA, C.B. 2003. Oxygen Isotopic composition of surface and groundwaters from rio das Femeas sub-basin – Urucuia aquifer – BA, Brazil. In: SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPIC GEOLOGY, 4, São Paulo, *Short Papers*, p. 457-460.
- NOSSA, T.C.B. 2011. *Avaliação da Vulnerabilidade do Aquífero Cárstico Salitre – Bahia, Através de Análises Hidrogeoquímicas, Isotópicas e Aplicação da Metodologia COP*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Tese de Doutorado, 226 p.
- NEVES, M.A.N.; MIRANDA, R.F.; TRIGO, M.S.; OLIVEIRA, M.S.M.; PESSOA, A.D.; MANCINI, L.H. 2016. Assinatura isotópica das águas pluviais e subterrâneas na Bacia Hidrográfica do Rio Itapemirim, Estado do Espírito Santo. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 19, Campinas, Anais. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/28688>
- NOGUEIRA SANTOS, G.; KIRCHHEIM, R.E.; LAZZAROTTO, E.M.; FRANZINI, A.S.; MOURÃO, M.A. 2019. The influence of the South Atlantic Convergence Zone upon groundwater levels and isotope ratios in the Bauru and Guarani Aquifer System in the

- Southerneast region of Brazil. *International Symposium on Isotope Hydrology: Advancing the Understanding of Water Cycle Processes*. Viena: International Atomic Energy Agency (IAEA).
- NOVELLO, V.F. 2012. *Reconstituição Paleoclimática do Holoceno Recente com base em Estalagmites da Região Central do Estado da Bahia*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 165 p. <https://doi.org/10.11606/D.44.2012.tde-11052015-153510>
- OEA – ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS. 2009. *Aquífero Guarani: Programa Estratégico de Ação*. Montevideo, 426 p.
- OLIVEIRA, M.S.M.; NEVES, M.A.; CAXITO, F.A.; MANCINI, L.H.; OLIVEIRA, F.B. 2019. Padrões de recarga do sistema aquífero cristalino a partir de isótopos estáveis ^{18}O e ^2H de águas pluviais e subterrâneas. *In: ABAS, CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 6*, Belo Horizonte, *Anais*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/29856>
- PACHECO, W.L. 2012. *Água subterrânea do Distrito Federal – efeito de sazonalidade e características associadas aos isótopos de deutério, oxigênio e carbono*. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Dissertação de Mestrado, 129 p.
- PADOVANI, C.R. 2010. *Dinâmica espaço-temporal das inundações no Pantanal*. Tese (Doutorado). Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 175 p. <https://doi.org/10.11606/T.91.2010.tde-14022011-170515>
- PAIVA, A.L.R. 2004. *Modelagem computacional e análise da salinização dos aquíferos na área central de Recife*. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Dissertação de Mestrado, 147 p.
- PAIVA, M.L. 2014. *Sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani: relação com a oceanografia*. Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Dissertação de Mestrado, 77 p.
- PEDROSA-SOARES, A.C.; JEBER, A.; ALKMIN, F.F.; SCUDINO, P.C.B.; LA TERRA, E.F.; VOLL, E. 2018. *SIGA - Circuito das Águas: Caracterização geoambiental, geológica, geofísica, hidrogeológica e hidrogeoquímica do Circuito das Águas de Minas Gerais, com ênfase nos parques hidrotermais de Caxambu, Cambuquira, Marimbeiro, Contendas e Lambari*. Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE), 1ª ed., Belo Horizonte, 500 p. <http://www.codemge.com.br/wp-content/uploads/2019/07/siga-circuito-das-aguas-100719.pdf>
- PEREIRA, E.R.S. 2009. *Caracterização hidrogeoquímica da Ilha de Itaparica, Bahia*. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Dissertação de Mestrado, 129 p.
- PEREIRA, L.; SANTIAGO, M.M.F.; MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; LIMA, J.O.G.; MENDES FILHO, J. 2004. Medidas hidroquímicas e isotópicas em águas subterrâneas que abastecem o município de São Luís - Maranhão. *Revista Águas Subterrâneas*, 18(1): 103-119 <https://doi.org/10.14295/ras.v18i1.1337>
- PEREIRA, L. 2006. *Estudo isotópico e hidroquímico das águas superficiais e subterrânea no semi-árido cearense em área de preservação ecológica no município de Aiuaba*. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado, 123 p.
- PIMENTA, R.C.; MOREIRA, R.M.; ROCHA, Z.; VIANA, J.H.M.; LINHARES, G.M.G. 2017. Isótopos Estáveis na Caracterização das Águas Subterrâneas na Bacia do Alto Rio Jequitibá, Sete Lagoas, MG. *In: ABAS, CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 5*, São Paulo, *Anais*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11725.13286>
- PINO, D.S. 2009. *Estudos de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio em um caso de contaminação de flúor no município*

- de São Paulo. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Monografia de Graduação, 61 p.
- PITA, R.C.S.; SILVA JÚNIOR, G.C.; ROSÁRIO, F.F.; SILVA, M.L. 2018. Sistema aquífero Alter do Chão a oeste da cidade de Manaus (AM): processos hidrogeoquímicos, origem da salinidade e relações com aquíferos adjacentes. *Geologia USP, Série Científica*, 18(1): 273-296. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v18-134253>
- POVINEC, P.P.; BOKUNIEWICZ, H.; BURNETT, W.C.; CABLE, J.; CHARETTE, M.; COMANDUCCI, J. F.; KONTAR, E.A.; MOORE, W.S.; OBERDORFER, J.A., OLIVEIRA, J.; PETERSON, R.; STIEGLITZ, T.; TANIGUCHI, M. 2008a. Isotope tracing of submarine groundwater discharge offshore Ubatuba, Brazil : results of the IAEA – UNESCO SGD project. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(10): 1596-1610. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.06.010>
- POVINEC, P.P.; OLIVEIRA, J.; BRAGA, E. S.; COMANDUCCI, J.F.; GASTAUD, J.; GROENING, M.; LEVY-PALOMO, I.; MORGENSTERN, U.; TOP, Z. 2008b. Isotopic, trace element and nutrient characterization of coastal waters from Ubatuba inner shelf area, south-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 522-542. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.07.041>
- PUTMAN, A.L.; FIORELLA, R.P.; BOWEN, G.J.; CAI, Z. 2019. A global perspective on local meteoric water lines: meta-analytic insight into fundamental controls and practical constraints. *Water Resources Research*, 55(8): 6896–6910. <https://doi.org/10.1029/2019WR025181>
- RAPOSO, D.B. 2011. *Caracterização do aquífero associado ao complexo alcalino carbonatítico do Barreiro, oeste de Minas Gerais*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Dissertação de Mestrado, 125 p.
- REGINATO, P.A.R.; AHLERT, S.; SCHEINER, V.E. 2013. Caracterização Hidroquímica do Sistema Aquífero Serra Geral na Região Nordeste do Rio Grande do Sul. *Revista Águas Subterrâneas*, 27(1): 65-78. <https://doi.org/10.14295/ras.v27i1.27061>
- RIBEIRO, C.; VELÁSQUEZ, L.; FLEMING, P. 2020. Origin of spring water employing a multiparametric approach with special focus on stable isotopes $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the Lagoa Santa Karst region, Southern Brazil. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 56(2): 158-169. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1714608>
- RIOS, A.P.J. 2016. *Isótopos de O e H na análise de anomalias de bário na região de Marília – SP*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 129 p. <https://dx.doi.org/10.11606/D.44.2017.tde-27032017-09345>
- RISI, C.; BONY, S.; VIMEUX, F. 2008. Influence of convective processes on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113: D19306. <https://doi.org/10.1029/2008JD009943>
- RISI, C.; BONY, S.; VIMEUX, F.; CHONG, M.; DESCROIXE, L. 2010. Evolution of the stable water isotopic composition of the rain sampled along Sahelian squall lines. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 136(S1): 227-242. <https://doi.org/10.1002/qj.485>
- RISI, C.; NOONE, D.; FRANKENBERG, C.; WORDEN, J. 2013. Role of continental recycling in intraseasonal variations of continental moisture as deduced from model simulations and water vapor isotopic measurements. *Water Resources Research*, 49(7): 4136-4156. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20312>
- ROCHA, L.P.F.O. 2015. *Hidroquímica do aquífero costeiro do município de Itarema - Ceará*. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado, 312 p.
- ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONFIANTINI, R. 1993. Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. *Climate*

- Change in Continental Isotopic Records*, Monograph 78: 1-36. <https://doi.org/10.1029/GM078p0001>
- SALATI, E.; DALL'OLIO, A.; MATSUI, E.; GAT, J.R. 1979. Recycling of Water in the Amazon Basin: An Isotopic Study. *Water Resources Research*, 15(5): 1250-1258. <https://doi.org/10.1029/WR015i005p01250>
- SALLES, L.Q.; LEAL, L.R.B.; PEREIRA, R.G.F.A.; LAUREANO, F.V.; NASCIMENTO, S.A.M.; ZUCCHI, M.R.; BARBOSA, N.S. 2019. Ferramentas Hidrogeoquímicas e Isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) Aplicadas no Entendimento dos Processos de Salinização da Água Subterrânea em Aquíferos Carbonáticos Proterozoicos: Evidência do Semiárido do Nordeste Brasileiro. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*, 42(2): 117-125. http://dx.doi.org/10.11137/2019_2_117_125
- SÁNCHEZ-MURILLO, R.; BIRKEL, C., WELSH, K.; ESQUIVEL-FERNÁNDEZ, G.; CORRALES-SALAZAR, J.; BOLL, J.; BROOKS, E.; ROUPSARD, O.; SÁENZ-ROSALES, O.; KATCHAN, I.; ARCE-MESÉN, R.; SOULSBY, C.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.J. 2016. Key drivers controlling stable isotope variations in daily precipitation of Costa Rica: Caribbean Sea versus Eastern Pacific Ocean moisture sources. *Quaternary Science Reviews*, 131(part B): 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.08.028>
- SÁNCHEZ-MURILLO, R.; ESQUIVEL-HERNÁNDEZ, G.; SÁENZ-ROSALES, O.; PIEDRA-MARÍN, G.; FONSECA-SÁNCHEZ, A.; MADRIGAL-SOLÍS, H.; ULLOA-CHAVERRI, F.; ROJAS-JIMÉNEZ, L.D.; VARGAS-VÍQUEZ, J.A. 2017. Isotopic composition in precipitation and groundwater in the northern mountainous region of the Central Valley of Costa Rica. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 53(1): 1-17. <https://doi.org/10.1080/10256016.2016.1193503>
- SANTAROSA, L.V.; GASTMANS, D.; SANCHÉZ-MURILLO, R.; SANTOS, V.; BATISTA, L.V.; BETENCUR, S.B. 2021. Stable isotopes reveal groundwater to river connectivity in a mesoscale subtropical watershed. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 57(3): 236-253. <https://doi.org/10.1080/10256016.2021.1877701>
- SANTIAGO, M.F.; SILVA, C.M.S.V.; MENDES FILHO, J.; FRISCHKORN, H. 1997. Characterization of groundwater in the Cariri (Ceará, Brazil) by environmental isotopes and electric conductivity. *Radiocarbon*, 39(1): 49-59. <https://doi.org/10.1017/S0033822200040893>
- SANTOS, C.P.L.; LEAL, L.R.B.; AZEVEDO, A.E.G.; ZUCCHI, M.R.; DUTTON, A.R. 2019. Hydrogeological Characterization of the Aquifers of the Salitre Region Through Stable Isotopes (δD and $\delta^{18}\text{O}$) and Geochemistry. *Brazilian Journal of Geophysics*, 37(4): 419-433. <http://dx.doi.org/10.22564/rbgf.v37i4.2019>
- SANTOS, M.R. 2017. *Análise estatística de dados hidrogeoquímicos e aplicação de isótopos ambientais estáveis de H, O e Pb no estudo do Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano no município de Porto Alegre, RS*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande de Sul, Porto Alegre, Monografia de Graduação, 113 p.
- SANTOS, V.; OLIVEIRA, M.D.; BOLL, J.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; ANTONIO, A.M.; GOZZO, L.F.; GASTMANS, D. 2019a. Isotopic composition of precipitation during strong El Niño – Southern Oscillation events in the Southeast Region of Brazil. *Hydrological Processes*, 33(4): 647-660. <https://doi.org/10.1002/hyp.13351>
- SANTOS, V.; GASTMANS, D.; SANTAROSA, L.V.; BATISTA, L.V.; BETANCUR, S.B.; OLIVEIRA, M.E.D.; FILHO, A.J.P. 2019b. Variabilidade da Composição Isotópica da Precipitação na Região Central do Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, 33(2): 171-181. <https://doi.org/10.14295/ras.v33i2.29474>
- SANTOS, V.; GASTMANS, D.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; GOZZO, L.F.; BATISTA, L.V.; Manzione, R.L.; Martinez, J. 2019c. Regional atmospheric dynamics govern interannual and seasonal stable isotope composition in southeastern Brazil. *Journal of Hydrology*, 579: 124-136. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124136>

- SHIKLOMANOV, I.A. 2000. Appraisal and assessment of world water resources. *Water International*, 25(1): 11-32. <https://doi.org/10.1080/02508060008686794>
- SILVA, R.B.G. 1983. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 133 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.1983.tde-28082015-135247>
- SILVA, F.J.A.; ALMEIDA, M.M.M.; FERNANDES, A.L.C. 2002. Hidroquímica de águas subterrâneas do cristalino no trópico semiárido nordestino, Brasil. In: APESB/APRH, SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 10, Braga.
- SILVA, J.A.F. 2018. *Estimativa de recarga e caracterização hidroquímica e isotópica das águas subterrâneas dos aquíferos da região do canal do Jurubatuba*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 219 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.2018.tde-10092018-140016>
- SILVA, P.S. 2016. *Avaliação de viabilidade de aplicação de técnicas de recarga artificial em aquíferos salinizados, fraturados, Petrolina – PE*. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Brasília, Dissertação de Mestrado, Brasília, 121 p.
- SILVA, T.A.; ROSÁRIO, F.F., SILVA JÚNIOR, G.C. 2020. Environmental isotopes and hydrochemical tracers applied to hydrogeological conceptual modeling of the southwest portion of the Amazon Aquifer System (Acre, Brazil). *Applied Geochemistry*, 120: 104670. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104670>
- SILVEIRA, C.S.; SILVA JUNIOR, G.C. 2002. O Uso de Isótopos Ambientais em Estudos Hidrogeológicos no Brasil: Uma Resenha Crítica. *Anuário do Instituto de Geociências*, 25: 25-43.
- SIMÕES FILHO, F.F.L.; FERNANDES, H.M.; SANTOS, R.R.; SILVA, L. F.; ARAVENA, R., GODOY, M.L.; PEREIRA FILHO, H.A. 2006. Caracterização Hidrogeoquímica, Avaliação da Qualidade e da Recarga em Aquíferos do Semi-Arido associados à mineração de Urânio (Caetité, BA). In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14, Curitiba, Anais.
- SOLER, A.; BONOTTO, D.M. 2015. Hydrochemical and stable isotopes (H, O, S) signatures in deep groundwaters of Paraná basin, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 73: 95-113. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3397-0>
- SOLER, A.; BONOTTO, D.M. 2020. Stable isotopes (H, O, S) signatures evidencing evolutionary trends of Brazilian spas groundwaters. *Journal of Geochemical Exploration*, 210: 106452. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106452>
- SOUSA, E.S. 2018. *Caracterização hidroquímica e isotópica das águas superficiais e subterrâneas no entorno da Lagoa da Confusão, Tocantins, Brasil*. Universidade Federal do Tocantins, Palmas, Dissertação de Mestrado, 100 p.
- SOUZA, M.M. 2013. *Determinação das áreas de recarga para a gestão do Sistema Aquífero Fissuro-Cárstico da região de São Sebastião/DF*. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Dissertação de Mestrado, 73 p.
- SOUZA, E.L.; GALVÃO, P.; ALMEIDA, R.; PINHEIRO, C.; BAESSA, M.; CABRAL, M. 2015. Stable Isotopes Studies in the Urucu Oil Province, Amazon Region, Brazil. *Journal of Water Resource and Protection*, 7(3): 131-142. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2015.73011>
- SRACEK, O.; HIRATA, R. 2002. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. *Hydrogeology Journal*, 10: 643-655. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0222-8>
- STRADIOTO, M.R.; CHANG, H.K. 2015. Composição isotópica – d¹⁸O e dD – das águas do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo. *Geociências*, 34(3): 411-422.

- STUTE, M.; FORSTER, M.; FRISCHKORN, H.; SEREJO, A.; CLARK, J.F.; SCHLOSSER, P.; BROECKER, W.S.; BONANI, G. 1995. Cooling of Tropical Brazil (5°C) During the Last Glacial Maximum. *Science*, 269(5222):379-383. <https://doi.org/10.1126/science.269.5222.379>
- TAYLOR, R.G.; SCANLON, B.; DÖLL, P.; RODELL, M.; VAN BEEK, R.; WADA, Y.; LONGUEVERGNE, L.; LEBLANC, M.; FAMIGLIETTI, J.S.; EDMUNDS, M.; KONIKOW, L.; GREEN, T.R.; CHEN, J.; TANIGUCHI, M.; BIERKENS, M.F.P.; MACDONALD, A.; FAN, Y.; MAXWELL, R.M.; YECHIELI, Y.; GURDAK, J.J.; ALLEN, D.M.; SHAMSUDDUHA, M.; HISCOCK, K.; YEH, P.J.F.; HOLMAN, I.; TREIDEL, H. 2012. Groundwater and climate change. *Nature Climate Change*, 3(4): 322-329. <https://doi.org/10.1038/nclimate1744>
- TEIXEIRA, Z.A.; KICH, E.M.; RODRIGUES NETO, M.P.; FILGUEIRA, J.G.; MELATI, M.D.; GASTMANS, D. 2018. Composição isotópica ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$) das águas subterrâneas dos aquíferos da região do Cariri (CE). In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 20, Campinas, *Anais*.
- TORRI, G.; MA, D.; KUANG, Z. 2017. Stable water isotopes and large-scale vertical motions in the tropics. *Journal of Geophysical Research*, 122(7): 3703-3717. <https://doi.org/10.1002/2016JD026154>
- UREY, H.C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 562-581. <https://doi.org/10.1039/JR9470000562>
- VIDAL, A.C. 2002. *Estudo Hidrogeológico do Aquífero Tubarão na área de afloramento da porção central do Estado de São Paulo*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 122 p.
- VILLANUEVA, T.C.B.; LEAL, L.R.B.; ZUCCHI, M.R.; AZEVEDO, A.E.G.; MIRANDA, J.G.V.; VILLANUEVA, P.R. 2014. Avaliação Isotópica e Hidroquímica do Aquífero Cárstico Salitre na Região de Irecê, Bahia. *Águas Subterrâneas*, 28(2): 82-94. <https://doi.org/10.14295/ras.v28i2.27942>
- VIVIANI-LIMA, J.B. 2007. *Estimativa de recarga em áreas urbanizadas: estudo de caso na bacia do Alto Tietê (SP)*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 220 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.2007.tde-15052008-101148>
- VUILLE, M.; WERNER, M. 2005. Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: Observations and model results. *Climate Dynamics*, 25(4): 401-413. <https://doi.org/10.1007/s00382-005-0049-9>
- WAHNFRIED, I. 2010. *Modelo conceitual de fluxo do aquífero Serra Geral e do Sistema Aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto, SP*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 135 p. <https://doi.org/10.11606/T.44.2010.tde-07072010-163245>
- WASSENAAR, L.; COPLEN, T.; AGGARWAL, P. 2014. Approaches for achieving long-term accuracy and precision of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ for waters analyzed using laser absorption spectrometers. *Environmental Science and Technology*, 48(2): 1123-1131. <https://doi.org/10.1021/es403354n>
- WINDHORST, D.; WALTZ, T.; TIMBE, E.; FREDE, H. G.; BREUER, L. 2013. Impact of elevation and weather patterns on the isotopic composition of precipitation in a tropical montane rainforest. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(1): 409-419. <https://doi.org/10.5194/hess-17-409-2013>
- WINNICK, M.J.; CHAMBERLAIN, C.P.; CAVES, J.K.; WELKER, J. M. 2014. Quantifying the isotopic “continental effect”. *Earth and Planetary Science Letters*, 406: 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.09.005>
- WU, H.; ZHANG, X.; XIAOYAN, L.; LI, G.; HUANG, Y. 2015. Seasonal variations of deuterium and oxygen-18 isotopes and their response to moisture source for precipitation events in the subtropical monsoon region. *Hydrological Processes*, 29(1): 90-102. <https://doi.org/10.1002/hyp.10132>

YOSHIMURA, K. 2015. Stable water isotopes in climatology, meteorology, and hydrology: A review. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 93(5): 513-533. <https://doi.org/10.2151/jmsj.2015-036>

ZHANG, J; ZHANG, Y; SONG, J; 2017. Evaluating relative merits of four baseflow separation methods in Eastern Australia. *Journal of Hydrology*. 549: 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.04.004>

Endereço dos autores:

Didier Gastmans, Lia Nogueira Garpelli, Vinícius dos Santos, Camila de Lima, Carolina Stager Quaggio – Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Av. 24A, 1515, Bela Vista, CEP 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil. *E-mails:* didier.gastmans@unesp.br; lia.garpelli@unesp.br; vinicius.santos16@unesp.br; camila.lima89@unesp.br; stager.quaggio@unesp.br

Lucas Vituri Santarosa – Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Av. 24A, 1515, Bela Vista, CEP 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil / Universidad Tecnológica del Uruguay (UTEC), ITR Centro-Sur, Durazno, Uruguay. *E-mail:* lucas.santarosa@unesp.br, lucas.vituri@utec.edu.br

Roberto Eduardo Kirchheim – Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Diretoria de Hidrologia e Gestão Territorial R. Costa, 55, Consolação, CEP 01304-010, São Paulo, SP, Brasil. *E-mail:* roberto.kirchheim@cprm.gov.br

Artigo submetido em 4 de dezembro de 2020, aceito em 13 de fevereiro de 2021.

Controle Regional Atmosférico e Assinaturas Isotópicas na Porção Sudeste do Brasil - - Manuscrito original submetido e aprovado (aguardando publicação).

Advances in Atmospheric Sciences



How Regional Atmospheric Controls Explain the Isotopic Variability Based on Different Timescales Observation in the Central-Southeast Portion of Brazil

Journal:	Advances in Atmospheric Sciences
Manuscript ID:	AAS-2021-0367
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	15-Sep-2021
Complete List of Authors:	Santos, Vinicius; São Paulo State University , Environmental Studies Center Fleming, Peter ; Center for the Development of the Nuclear Technology (CDTN - CNEN) Mancini, Luis Henrique; Universidade de Brasília , Instituto de Geociências Cota, Stela Dalva; Center for the Development of the Nuclear Technology (CDTN - CNEN) Lima, Grazielle; São Paulo State University , Environmental Studies Center Gomes, Rafaela ; Environmental Studies Center, CEA - Centro de Estudos Ambientais Kirchheim, Roberto ; The Geological Survey of Brazil (CPRM-SGB) , Hydrology and Territorial Management Directory (DHT) Sanchez-Murillo, Ricardo; Universidad Nacional, Heredia, Stable Isotopes Research Group and Water Resources Management Laboratory Gastmans, Didier; São Paulo State University, Environmental Studies Center

**1 How Regional Atmospheric Controls Explain the Isotopic Variability Based on Different
2 Timescales Observation in the Central-Southeast Portion of Brazil**

3 Vinicius dos Santos¹, Peter Marshall Fleming², Luis Henrique Mancini⁴, Stela Dalva Santos
4 Cota², Grazielle Beatriz de Lima¹, Rafaela Rodrigues Gomes¹, Roberto Eduardo Kirchheim⁴,
5 Ricardo Sanchez-Murillo⁵, Didier Gastmans^{1*}

6
7 ¹São Paulo State University (UNESP), Environmental Studies Center, Av. 24A Based, 1515 -
8 Bela Vista - 13.506-900 - Rio Claro (SP) - Brazil, vinicius.santos2108@gmail.com;
9 graziele.blima99@gmail.com; rafaela.rodrigues@unesp.br; didier.gastmans@unesp.br

10 ²Center for the Development of the Nuclear Technology (CDTN - CNEN), Av. Presidente
11 Antônio Carlos, 6.627, Campus da UFMG - Pampulha - 31270-901 - Belo Horizonte (MG) -
12 Brazil, pmf@cdtn.br; sdsc@cdtn.br

13 ⁴Universidade de Brasília - UnB, Instituto de Geociências, Laboratório de Isótopos Estáveis,
14 Campus "Darcy Ribeiro", Asa Norte - CEP: 70.910-900 - Brasília (DF) - Brasil.
15 lmancini@unb.br

16 ⁴Hydrology and Territorial Management Directory (DHT), The Geological Survey of Brazil
17 (CPRM-SGB), São Paulo (SP), Brazil. Email: Roberto.kirchheim@cprm.gov.br

18 ⁵Stable Isotopes Research Group and Water Resources Management Laboratory, Universidad
19 Nacional, Heredia, Costa Rica. E-mail: ricardo.sanchez-murillo@una.cr

20 ORCID:

21
22 Vinicius dos Santos - 0000-0003-4669-0775
23 Peter Marshall Fleming - 0000-0001-9934-8338
24 Luis Henrique Mancini - 0000-0003-1163-6592
25 Stela Dalva Santos Cota - 0000-0001-5723-4906
26 Grazielle Beatriz de Lima - 0000-0002-3485-2071
27 Rafaela Rodrigues Gomes - 0000-0002-1198-141X
28 Roberto Eduardo Kirchheim - 0000-0002-2660-9565
29 Ricardo Sanchez-Murillo - 0000-0001-8721-8093
30 Didier Gastmans - 0000-0002-1340-3373

31 Components

32 Abstract: 248 words

33 Text: 5653 words (excluding figure headings, acknowledgments, and references)

34 Figures: 06 figures

35 Tables: 03 tables

36 Supplementary Material: 03 figures

37 Key point: Distinct time frame sampling protocols reveals how climate processes and features
38 do control precipitation isotopic composition

39
40
41
42
43

44 *Corresponding author: Didier Gastmans

45 Email: didier.gastmans@unesp.br

46 Address: São Paulo State University (UNESP), Environmental Studies Center, Av. 24A, 1515 - Bela Vista -
47 13.506-900 - Rio Claro (SP) - Brazil

48 Phone number: (+55-19) 3526-9496

84 **1. Introduction**

85 The stable water isotopologues constitute an important tool to underpin the climatic
86 controls involved in the process of rainfall formation, considered to be one of the most
87 vulnerable component of the hydrological cycle in the face of global climate change dynamics
88 (Power et al., 2017; Wasko and Sharma, 2017). Different isotopologues end up forming as a
89 result of the isotopic fractionation that takes place during the transitions of aqueous phases.
90 Therefore, it is possible to trace and combine their isotopic compositions with physical and
91 microphysical processes within distinct water reservoirs at the surface-atmosphere continuum
92 (Bowen et al., 2019).

93 Since the establishment of the Global Network of Isotopes in Precipitation in 1961
94 (known as GNIP; <https://www.iaea.org/services/networks/gnip>), multiple efforts have
95 addressed the key climatic drivers governing the isotopic composition of precipitation
96 (Rozanski et al., 1993; Clark and Fritz, 1997; Aggarwal et al., 2012; Terzer et al., 2013;
97 Konecky et al., 2019). However, the isotopic drivers are still not well defined in tropical areas,
98 whereby weak correlations with temperature and moderate negative correlations with the
99 amount of precipitation (known as the 'amount effect') (Dansgaard, 1964; Kurita et al., 2009;
100 Winnick et al., 2014; Sánchez-Murillo et al., 2016) are the most recurrent findings. Recently,
101 the convective and stratiform precipitation processes (Risi et al., 2008; Aggarwal et al., 2016;
102 Tharammal and Bala, 2017; Lekshmy et al., 2018; Munksgaard et al., 2019; Sánchez-Murillo
103 et al., 2019) have been considered to be the main factor that explains the variability of the
104 isotopic composition of the precipitation in the tropics and in a large portion of extratropical
105 areas worldwide (Aggarwal et al., 2016). However, the linear regression model used for rainfall
106 correlation has been already contested (Konecky et al., 2019), since the humidity convergence
107 processes and rain re-evaporation were not considered.

108 In a complementary way, the combination of more robust analytical instrumentation and
109 techniques combined with a greater efficiency of reliable precipitation passive collectors
110 (Michelsen et al., 2018, 2019) supported the conditions to explore in detail processes
111 monitoring at different scales (monthly, weekly, daily and intra-events) expanded the
112 possibilities of incorporating the isotopic variability of the rain formation processes. Kurita et
113 al., (2009) demonstrated that daily isotopic compositions reflect: a) the regional atmospheric
114 conditions (i.e., moisture source, rain-out history during transport) such as on a monthly
115 timescale, but also; b) local effects (i.e., topography, surface meteorological conditions) and c)
116 post-condensation processes (i.e., interaction between raindrops and the surrounding water
117 vapor under the cloud and / or re-evaporation during the raindrops fall). It is necessary to
118 emphasize that in daily or sub-daily monitoring approaches involving only one event, the
119 correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and the rain intensity (recognized as the amount effect) tends to be
120 less salient (Kurita et al., 2009). This lack of correlation (or amount effect) were directly related
121 to regional factors, such as: air mass origin, its trajectory and the precipitation history or local
122 factors, as below-cloud processes, that depend on the rain intensity and the drop sizes. During
123 intense rains, drops tend to be larger hence less affected by isotopic exchanges with vapor
124 (Muller et al., 2015; Graf et al., 2019; Han et al., 2020, 2021).

125 Our study combines the isotopic compositions of monthly and daily precipitation data,
126 obtained from meteorological stations located in the Central-Southeastern region of Brazil,
127 respectively in Belo Horizonte-MG, Brasília-DF, Rio Claro-SP and Rio de Janeiro-RJ, hereafter
128 BH, BR, RC and RJ, respectively (Figure 1 and Table 1). It is a region of high population
129 density, concentrating high industrial and agro-industrial activities; therefore, water resources
130 sustainability is one of the main challenges for this region in a changing climate scenario
131 (Ferreira and Antonio, 2018). Belo Horizonte, Brasília and Rio de Janeiro are socio-climatic
132 hot spots (Torres et al., 2012), while Rio Claro is located in the Parana Basin, near to important

133 recharge areas of the Guarani Aquifer System (Batista et al., 2018; Kirchheim et al., 2019;
134 Santarosa et al., 2021).

135 The main objective of this article is to evaluate multitemporal variability of the isotopic
136 composition of the precipitation over the Southeastern region of Brazil and postulate how
137 distinct sampling timescales contribute to the isotopic variability interpretation in combination
138 with the analysis of regional climatic drivers on rainfall generation. The main research questions
139 are: i) How different climatic regimes/conditions? affect the isotopic composition at each
140 location on monthly and daily sampling scales? ii) Do the atmospheric systems promote the
141 same influence over isotopic variability at all stations? iii) Do monthly or daily sampling scales
142 provide different insights for isotopic interpretation in tropical areas?

143 Our results offer an enhanced isotopic assessment about tropical rain providing novel
144 information and knowledge to improve the current regional and global interpretations of stable
145 isotopes variations in tropical rainfall under climate change scenarios. Furthermore, this study
146 promotes an interpretation of new data in two-time scales, and in a large regional area. It is a
147 condition that has been little evaluated in the isotopic composition of precipitation in Brazil so
148 far.

149 2. General settings

150 The rainfall pattern in Central-Southeastern Brazil is characterized by an annual average
151 of around 1,500 mm and is divided in two distinct seasons, the dry (April to September) and
152 the wet (October to March) (Reboita et al., 2010; Alvares et al., 2013). Recycled moisture (i.e.,
153 evapotranspiration) from the Amazon rainforest is the main water vapor source during the wet
154 season (Figure 1). Amazon moisture is transported by the Low-Level Jet (LLJ), forming a
155 moisture flux from the east of the Andes range (i.e., Amazon region) to the Southeast region of
156 South America (Marengo et al., 2004; Montini et al., 2019; Ramos et al., 2019). The interactions

157 between the incursions of Bolivian High (BoH), LLJ and Cold Fronts (CF) on the Southeastern
158 coast contribute to the formation of the South American Convergence Zone (SACZ), an area of
159 greater convective activity, with a wide range of cloud cover, humidity and heavy rainfall
160 during the Brazilian summer (Kodama, 1992; Lima et al., 2010) (Figure 1). All these climatic
161 features are part of the seasonal dynamic of the South America Summer Monsoon system (Vera
162 et al., 2006; Reboita et al., 2010; Marengo et al., 2012). During the dry season, due to the CF
163 incursions (Reboita et al., 2010), there is a decrease from the Amazon moisture flux, a
164 displacement of the Southern Atlantic Subtropical High (SASH) over the continent and,
165 consequently, a decrease in rainfall.

166 **Figure 1**

167 3. Material and methods

168 3.1 Isotopic composition of monthly and daily precipitation

169 The BH, BR and RJ isotopic composition of monthly precipitation was obtained from
170 GNIP dataset (reference code in Table 1, available at:
171 <https://www.iaea.org/services/networks/gnip>). Monthly and daily samples were collected in RC
172 at the Environmental Studies Center – São Paulo State University (CEA-UNESP) and were
173 analyzed using Cavity Ring-Down Laser Spectroscopy at the Hydrogeology and
174 Hydrochemistry laboratory of UNESP's Department of Applied Geology, according to Dos
175 Santos et al., (2019), available at: <https://data.mendeley.com/datasets/72z5cyhg9g/1>. BR daily
176 isotopic composition was collected at the Laboratory of the Studies Geochronological,
177 Geodynamics and Environmental - Brasilia University (UnB), and the samples were analyzed
178 at the Laboratory of the Stable Isotopes using a Picarro L2120-i Analyzer - Vaporization
179 Module A0211 and Autosampler PAL HTC-xt. BH daily samples were collected and analyzed
180 at the Center for the Development of the Nuclear Technology (CDTN) using an IRMS Thermo
181 Fischer, model Delta V Advantage.

182

Table 1

183 **3.2 Meteorological data and El Niño-Southern Oscillation (ENSO) analysis**

184 Precipitation, temperature, and relative humidity surface data from BH (OMM
185 code:83587, 19.93°S, 43.93°W), BR (OMM code:83377, 15.78°S, 47.92°W) and RJ (OMM
186 Code: 83743, -22.89°S, -43.18°W) were obtained from the Meteorological Dataset for
187 Education and Research (BDMEP) at the National Institute of Meteorology (INMET), available
188 at: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>. Surface meteorological data
189 for RC were obtained from a meteorological station located at the Centro de Análise e
190 Planejamento Ambiental—São Paulo State University Rio Claro (22°23'S, 47°32'W).
191 Historical precipitation data ranges from 1961 to 2018 (BH), 1965 to 2018 (BR), 1994 to 2018
192 (RC) and 1961 to 1983/2002 to 2016 (RJ).

193 The assessment of ENSO influences in the study area was performed using the Oceanic
194 Niño Index (ONI) which identifies different ENSO phases and classifies each intensity based
195 on a continuous average of sea surface temperature anomalies (TSM) of 3 months in the Niño
196 region 3.4. over the Pacific Ocean (5° N - 5° S, 120° -170° W) (Huang et al., 2017). The
197 National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)
198 (http://origin.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ONI_v5.php) is
199 monitoring this Pacific region, and the ENSO event is defined as SST values exceeding a
200 threshold of $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ for a minimum of five consecutive overlapping seasons. Positive and
201 negative anomalies are called La Niña (cold phase) and El Niño (warm phase), respectively.

202 At BR and RJ stations the following ENSO events were selected: a) warm phase:
203 mar/65-apr/66 and oct/68-dec/69; and b) cold phase: may/73-jun/74, oct/74-apr/76). At BH and
204 RC the following ENSO events were selected: a) warm phase: nov/14-may/16; and b) cold
205 phase: aug-dec/16 and oct/17-mar/18. Regression analysis was carried out that includes the
206 following variables: the monthly isotopic compositions and the ONI-Index. The historical

207 precipitation values were used to determine the standard precipitation anomaly during these
208 different ENSO phases. For RC station, the precipitation data (1950-2016) were obtained from
209 Santos et al., (2019b) and has been updated to include the years of 2017 and 2018.

210 **3.3 HYSPLIT and Synoptic analysis**

211 The air masses origin and trajectory and the subsequent precipitation for the daily
212 isotopic composition of precipitation in BH, BR and RC were analyzed using the HYSPLIT
213 model (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (Stein et al., 2015; Rolph et
214 al., 2017). This model uses a 3D Lagrangian air mass vertical velocity algorithm to determine
215 the position of the air masses and reports these values at hourly time resolution over the
216 trajectory (Soderberg et al., 2013; Sánchez-Murillo et al., 2017). The trajectories of the air
217 masses were estimated for the 240 hours prior to precipitation, according to the estimated time
218 of residence of the water vapor in the region (Gimeno et al., 2010; van der Ent and Tuinenburg
219 2017). The trajectories were computed using NOAA's meteorological data (global data
220 assimilation system, GDAS: 1 degree, global, 2006-present), with ending elevations of the
221 trajectories at 1,500m above the surface, considering a climatological height of the LLJ (Low
222 Level Jet - within 1,000m-2,000m) (Marengo et al., 2004). HYSPLIT also calculates
223 meteorological outputs along the trajectories, such as ambient temperature (K), relative
224 humidity (%), rainfall intensity ($\text{mm}\cdot\text{hr}^{-1}$) and Mixed Layer Depth (Mix Depth - m). The mix
225 depth is calculated based on the monthly potential temperature average and potential density
226 average. Trajectory frequency maps were generated as the sum of the number of times the
227 trajectories passed through one grid cell of 3° using ArcGIS software.

228 The synoptic atmosphere analysis was carried out based on the NCEP/NCAR (National
229 Center for Environmental Prediction/National Center for Atmospheric Research) reanalysis of
230 data from the National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA (Collins et al., 1996)
231 (<https://psl.noaa.gov/data/composites/day/>). This dataset was used to generate plots of

232 vertically integrated precipitable water (kg/m^2) and 500 hPa vertical velocity field or Omega
233 (Pa s^{-1}) with grid size $2.5^\circ \times 2.5^\circ$, and Outgoing Longwave Radiation OLR (W/m^2), grid size
234 $1.0^\circ \times 1.0^\circ$.

235 OLR is a thermal radiative flux by the earth surface and was used as an indicator for the
236 convective activity (Vuille and Werner, 2005), since values below 240W/m^2 indicate organized
237 deep convection, while values above 240W/m^2 suggest no organized convection occurrence
238 (Gadgil, 2003). The positive and negative Omega corresponded to downward and upward
239 motion (convective activity), respectively.

240 **3.4 Convective and stratiform precipitation by ERA-Interim**

241 The ERA-Interim is a global atmosphere reanalysis from the European Centre for
242 Medium Range Weather Forecasts (ECMWF). This model and reanalysis system uses
243 ECMWF's Integrated Forecast System (IFS-31r2), configured for the following spatial
244 resolution: 60 levels in the vertical, with the top level at 0.1 hPa, T255 spherical-harmonic
245 representation for the basic dynamical fields and a reduced Gaussian grid with approximately
246 uniform 79 km spacing for surface and other grid-point fields (Berrisford et al., 2009). The
247 ERA-Interim provides daily convective and large-scale precipitation (stratiform), with 3-hr
248 resolution and a spatial resolution grid of $0.75^\circ \times 0.75^\circ$.

249 The convective and large-scale (stratiform) precipitations data were obtained online
250 (<https://apps.ecmwf.int/datasets/data/interim-full-daily/levtype=sfc/>) and are available in raster
251 format. For every grid pixel there is represent the amount convective and large-scale
252 precipitation (m of water) based on the prognostic parameterization of cloud schemes by
253 ECMWF (de Leeuw et al., 2015). Data were obtained for spatial grids correspondent to BH,
254 BR and RC stations (Table 1), exactly at date and hour of the daily isotopic sample using the

255 10.4 ArcGIS software. In the partition ECMWF scheme by ERA-interim, the large-scale
256 precipitation is considered stratiform precipitation (de Leeuw et al., 2015).

257 **3.5 Statistical Analysis**

258 Kruskal-Wallis (Kruskal and Wallis, 1952) non-parametric test was applied to test
259 statistical differences (p-value: <0.05) between the isotopic compositions ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and d -
260 excess) for each locality. D'Agostino-Pearson K^2 statistic ($n \geq 20$ and k samples) (D'Agostino
261 et al., 1990) was applied to verify if the data distribution was normal (parametric) or non-normal
262 (non-parametric). A significant difference (p-value: <0.05) indicates a nonparametric
263 distribution. Spearman correlation test was used for nonparametric distribution data, whereas
264 for parametric data, Pearson's linear correlation test was the one applied. These statistical tests
265 (analysis of variance, normality and correlation) were carried out between monthly and daily
266 isotope ratios ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and d -excess) and meteorological data (i.e., local station, ONI-Index,
267 HYSPLIT model and rainfall type of the ERA-Interim). All tests were performed with
268 significance level of the p-value (p) = 0.05, using the Corplot R package (R Core Team 2020).

269 **4. Results**

270 **4.1 Climatic patterns and precipitation**

271 During the period of precipitation monitoring (Table 1), the average monthly
272 precipitation (AMPrecip) in all sites presented evident seasonal distributions, following the
273 pattern observed in long-term monthly precipitation (Figure 2). Considering the AMPrecip
274 values, December was the rainiest month at BH (275mm) and BR (236mm), while January was
275 for RJ (207mm) and RC (204mm). In opposite, July was the driest month at RC (18mm), June
276 in BR (19mm), June to August in BR (30mm), and August in RJ (41mm) (Figure 2). The wet
277 season represent the largest contribution for annual precipitation, ranging from 83% in BH,
278 79% in BR, 71% in RC and 68% in RJ.

279

Figure 2

280 Temperature also presented a seasonal pattern, even though the differences between the
281 hottest month average, January for BH (21°C), RC (24°C) and RJ (26°C), and the coldest month
282 average did not exceed 7°C in RC and BH, for RJ this difference is 5°C and in BR is 3°C.
283 Despite in BH (June 14°C) and BR (July 17°C) the coldest month is evident, in RC and RJ the
284 different temperature values are less, with 17°C on June-July and 21°C from June to September,
285 respectively.

286 ENSO impacts over precipitation, based on the long-term monthly precipitation (1960-
287 2018) for all sites, exhibited weak annual precipitation anomalies during both phases of ENSO.
288 During the warm phases, rainfall increase was reported in RC (12.6%), RJ (2.5%) and BR
289 (1.9%), and decrease in BH (-5.6%). During the cold phases, net rainfall decrease was smaller
290 in all sites, BH (-5.8%), RC (-1.4%) and BR (-1.3%), and, in the case of RJ, a net increase of
291 0.1%. was found In dry season months, better monthly precipitation anomalies were observed,
292 for BR and RJ during the cold phase, and for RC during the warm phase (Figure 1-SM).

293 4.2 Monthly and seasonal isotopic variability

294 The data allowed to observe differences in the average monthly isotopic composition,
295 for $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 3a) and $\delta^2\text{H}$ (Figure 3b). Overall, $\delta^{18}\text{O}$ mean values were: -4.91‰ (BH); -
296 4.58‰ (RC); -4.08‰ (BR) and -3.72‰ (RJ). BR presented the higher isotopic variability while
297 in BH, RC and RJ a lower variation were observed. $\delta^2\text{H}$ values follow the similar average and
298 distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values previous mentioned for localities. Differences were also observed
299 for the parameter *d*-excess (Figure 3c), greater *d*-excess were observed at RC and RJ sites (*d*-
300 excess>12‰), while BR reported lower *d*-excess values. Amount weighted average $\delta^{18}\text{O}$ were
301 lower than the arithmetic means $\delta^{18}\text{O}$ for all sites, ranging from -6.25‰ in BH, -5.07‰ in BR,
302 -4.87‰ in RC, except for RJ (-2.64‰). Isotope values plot along to the Global Meteoric Water

303 Line (GMWL), with the slope of Local Meteoric Water Lines (LMWLs) close to 8 and
304 intercepts greater than 11 for RJ, BH and RC sites, except for BR with an intercept near 10‰
305 (Figure 3d).

306 On a seasonal basis, the isotopic compositions exhibited depleted values during the wet
307 season and enriched values during the dry season, with most depleted $\delta^{18}\text{O}$ on January, March
308 and December (~ -6 to -8‰) and enriched from July to September (~ -4 to -1‰). Despite the
309 similarity on the seasonal distributions, the Kruskal-Wallis test revealed statistical differences
310 between localities, for $\delta^{18}\text{O}$ ($p= 0.03$) and *d*-excess ($p= <0.0001$), therefore statistical
311 differences were observed on monthly basis as well (Figure 3e). For $\delta^2\text{H}$ no significant
312 statistical differences were observed.

313 Figure 3

314 Despite seasonal distributions on average temperature (Figure 2SM), the difference
315 between warmer and colder months is small: BH 24.3°C (Jan) and 18.8°C (Jul), BR 21.6°C
316 (Sep) and 17.9°C (Jul), RC 24.3°C (Jan) and 17.1°C (Jul), with RJ 26.7°C (Jan/Feb) and 21.1°C
317 (Jul).

318 Among the classic isotopic effects, only the amount effect was recognized. Overall, a
319 significant negative correlation between the amount of precipitation and $\delta^{18}\text{O}$ values was
320 observed across all sites (Table 2). Relationships between the isotopic values and temperature
321 (except in RJ - table 2) exhibited weak correlations. The altitude and latitude effect was also
322 not observed. Although the altitude of the BH station (857 m elevation) was not the highest, it
323 was the one with the most depleted $\delta^{18}\text{O}$ values. Despite the moderate and positive correlation
324 between the isotopic composition and the ONI-Index during the cold phase of ENSO at BH and
325 RC (Table 2), p -value is not significant (>0.05 for all localities). For $\delta^2\text{H}$ and *d*-excess the

326 correlations with meteorological parameters are not good, except for $\delta^2\text{H}$ -temperature (Table
327 2).

328 **Table 2**

329 **4.3 Daily isotopic variability**

330 The assessment of the daily isotopic composition of BH (September/2016-
331 February/2017), BR and RC (September/2016-March/2017) indicates relatively small
332 differences as demonstrated by the amplitudes (Figure 4a,b,c) and the average values, such as
333 $\delta^{18}\text{O}$: -4.03 ± 3.72 (BH), -3.39 ± 3.88 (BR) and -4.85 ± 4.34 (RC). Isotopic composition at RC was
334 the most depleted during this period (Figure 4a,b), while greater *d*-excess value was observed
335 at BR (Figure 4c). The Kruskal-Wallis test indicated a significant difference for *d*-excess among
336 all sites, while for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ no significant differences were observed.

337 Computed daily LMWLs presented similar slopes and intercepts: BH ($\delta^2\text{H} =$
338 $7.79 \pm 0.16 * \delta^{18}\text{O} + 10.74 \pm 0.89$); BR ($\delta^2\text{H} = 7.42 \pm 0.12 * \delta^{18}\text{O} + 12.68 \pm 0.64$); RC ($\delta^2\text{H} =$
339 $7.96 \pm 0.12 * \delta^{18}\text{O} + 12.93 \pm 0.80$).

340 **Figure 4**

341 The temporal distribution of the isotopic composition of precipitation is different
342 between locations (Figure 4). At BH (Figure 4c) and BR (Figure 4e), $\delta^{18}\text{O}$ exhibited two
343 depleted incursions (October-November and February-March). Strong depletions were
344 observed at BR during February/2017. At RC, moderate depletions were observed until late
345 December, with strong incursions between January and March (Figure 4f). In general, low $\delta^{18}\text{O}$
346 values were observed during months with larger precipitation amounts (Figure 4). Similar
347 distributions between local precipitation and convective precipitation-ERA (Cv) were observed
348 on temporal distribution of the isotopic composition, which has not occurred to stratiform
349 precipitation-ERA (St) (Figure 3SM).

350 However, correlations do not indicate strong associations between $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ and
351 precipitation amount, temperature (Table 3), neither with altitude, since even the most depleted
352 values were observed in RC (altitude lower than BH and BR). In the same way, Cv and St
353 precipitation-ERA does not correlate with $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ values.

354 Greater $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ correlations than $r \geq 0.50$ were observed with regional meteorological
355 data (Table 3), such as $\delta^{18}\text{O}$ -Omega for BH and BR; $\delta^{18}\text{O}$ -Precipitable Water for BR and RC;
356 $\delta^{18}\text{O}$ -OI R only BR; $\delta^{18}\text{O}$ -Mix Depth along HYSPLIT trajectory for BR and RC; the rainfall
357 along HYSPLIT trajectory was single meteorological data with better $\delta^{18}\text{O}$ -correlations for all
358 localities (Table 3).

359 **Table 3**

360 The temporal variability of *d*-excess values was marked by large variability. However,
361 their distribution can be divided in two periods (Figure 4g). Since the initial samples until
362 December, large range of values were observed in RC (4.0‰ ~ 24.5‰), BR (1.15‰ ~ 20.96‰)
363 and BH (2.09‰ ~ 18.12‰), while from January/17 to March/17, the observed variability was
364 smaller than the previous period, as observed at RC (4.2‰ ~ 17.1‰) and BH (5.68‰ ~
365 15.71‰), while BR presented a similar variation (2.94‰ ~ 22.72‰). Only Cv (0.60) in BH
366 and local precipitation (0.64) for BR had better correlations with *d*-excess values (Table 3).

367 **5. Discussion**

368 The isotopic composition of precipitation in the Central-Southeast Brazil can be
369 associated with the different dynamical processes in the atmosphere, which are classified
370 according to space and time scale that become visible and to the precipitation sampling scale
371 used (monthly or daily). Evaluation of the monthly isotopic composition revealed that
372 seasonality is a common rainfall denominator across the Central-Southeast of Brazil. The
373 depleted (enriched) values (Figure 3c) during the rainy (dry) season, (Figure 2), confirm the

374 results presented in previous study on a monthly timescale for RC (Gastmans et al., 2017;
375 Santos et al., 2019a).

376 This monthly seasonality does not associate with the temperature effect due to the low
377 difference of temperature average between warmer and colder months (higher value is 7°C), as
378 expected and demonstrated by previous studies in tropical areas (Rozanski et al., 1993; Vuille,
379 2003; Jasechko, 2019). The lack of temperature effect in tropical regions, where the
380 temperature ranges from 20 to 30°C, is related to the dominance of the monthly amount effect
381 as mentioned by Rozanski et al. (1993), and by the seasonal changes of storm origin.

382 However, it appears that rainfall seasonality was not affected in a different way when
383 modulated by ENSO events. Despite the existence of positive anomalies in certain months of
384 the dry season (Figure 1-SM), there were no significant differences in historical rainfall rates
385 or significant correlations between isotopic values and the ONI Index (Table 2). These facts
386 indicate that the impacts of ENSO have not been very well established, confirming previous
387 studies that revealed that the Southeast part of Brazil is a transition region between the drier
388 conditions over the North-Northeast region and wetter conditions over the South portion of
389 Brazil (Pezzi and Cavalcanti, 2001; Coelho et al., 2002; Barros et al., 2008; Santos et al.,
390 2019b).

391 Greater average precipitation amounts were observed at BH and BR when compared to
392 RC and RJ, which may be associated with SACZ position during the wet season (Zilli et al.,
393 2019). Likewise, RC and RJ are the most influenced by CF incursions during the dry season,
394 which results in higher precipitation amounts compared to BH and BR. This trend may explain
395 the differences between monthly isotopic compositions, such as relative depletion in BH and
396 enrichment in RJ, as well as the range of values (Figure 3). In addition, the small isotope
397 variability in RJ is associated with the proximity to the Atlantic Ocean, whereas in BR, the large
398 variability is more related to the continental effect.

399 The distance to the Atlantic Ocean also produces effects of moisture transport that are
400 highlighted by the LMWLs. Considering the monthly timescale, higher values of intercept and
401 inclination observed for BH and RC sites indicate that the isotopic composition of precipitation
402 is influenced by the processes of moisture recirculation in the atmosphere (Wu et al., 2015;
403 Putman et al., 2019).

404 Despite the short period of sampling, which covered most of the wet season over the
405 region across all the sites, the observed daily isotopic composition is similar to the observed for
406 the monthly data, with more enriched precipitation at BR compared to BH and RC. LMWL's
407 intercept for BH and RC sites showed lower values in relation to the values derived from
408 monthly data. According to Kurita et al., (2009), this is an expected trend because on the
409 monthly scale the sum of rain events inhibits the local processes (post-condensation processes)
410 that tend to decrease intercept values.

411 For this reason, the daily isotopic compositions (Figure 4) are related to specific climatic
412 features, acting over the region in different periods of the wet season. Contrary to the observed
413 on monthly basis (Table 2), there was no amount effect observed on daily basis (Table 3), and
414 the most depleted values are not related to the larger precipitation events. During the wet season,
415 radiation flux and temperature are normally higher, which act in favor of the increase on the
416 convective activity and the occurrence of large scale SACZ events (Reboita et al., 2010).

417 Thereby, the different displacements of isotopic daily variations (Figure 4) are
418 explained by convective activity (OLR <240W/m² and negative values of Omega) and
419 moisture contribution (HYSPLIT trajectory) (Figure 6). The depleted δ¹⁸O values (Figure 5) in
420 BH and BR were coupled with the lower OLR values between November-December (avg:
421 198W/m² and 195W/m², respectively), between February-March at BR (avg: 204W/m²), and
422 between January (avg: 188W/m²) and March at RC (avg: 204W/m²) (Figure 5a). Omega values
423 (Figure 5b) have similar distributions with OLR values, confirming the convective activity.

424 Depleted $\delta^{18}\text{O}$ values were observed during negative peaks of Omega values (Figure 5b) and
425 the same period of low OLR values (Figure 5a), while positive Omega values were observed
426 with enriched $\delta^{18}\text{O}$ values during September and early November (Figure 5b), similar with
427 higher OLR ($>240\text{W/m}^2$) (Figure 5a).

428 **Figure 5**

429 Large amount of moisture in atmosphere (high precipitable water values – PW) also
430 were observed during the periods characterized by depleted $\delta^{18}\text{O}$ values and high convective
431 activity (Figure 5c). The first incursions of more depleted values in RC (Figure 5c) were not
432 observed before December (PW average between September-December: 32.18kg/m^2), when an
433 increase of the convective activity and PW had occurred (PW avg during $\delta^{18}\text{O}$ depleted period
434 in Figure 5c: 41.59kg/m^2). On other hand, a first depleted incursion at BR and BH was observed
435 in early November (Figure 5c), associated to an early increase in PW and convective activity
436 (Figure 5). The observed differences indicate that regional climatic features are modulated in
437 different way at each site.

438 The temporal variability on moisture availability produces impacts also on *d*-excess
439 values, as indicated by the differences observed in daily LMWLs intercepts and Kruskal-Wallis
440 test. Thus, despite the constant increase in the availability of moisture in the atmosphere from
441 September to December/2016, large variations in the PW values were observed for all locations:
442 BH ($19.23\text{ kg/m}^2 \sim 41.49\text{kg/m}^2$), BR ($30.25\text{kg/m}^2 \sim 43.14\text{kg/m}^2$) and RC ($19.68\text{kg/m}^2 \sim$
443 40.77kg/m^2). This fact led to a greater variability observed for the *d*-excess values for this
444 period (Figure 4g), whereas from January to March the PW variability was lower for BH (31.23
445 $\text{kg/m}^2 \sim 39.54\text{kg/m}^2$) and RC ($30.49\text{kg/m}^2 \sim 44.94\text{kg/m}^2$), BR is similar ($30.49\text{kg/m}^2 \sim$
446 44.94kg/m^2), which led to the lower variability observed in the *d*-excess (Figure 4g).

447 Thereby, the large variability observed for PW, and hence *d*-excess values, can be
448 associated with different moisture sources and transport conditions that interact with
449 atmospheric dynamics and regional circulation features, such as LLJ (transport moisture from
450 Amazon to central-south of Brazil) and SASH (transport moisture from the Atlantic Ocean to
451 central-south of Brazil). The trajectory maps displayed this difference between the sites with 4
452 moisture sources: Land, Ocean and Land or Ocean influenced by reevaporate moisture from
453 Amazon Basin. Trajectories contributions of BH are 17% Land, 83% Ocean, of these
454 trajectories, 9% are influenced by Amazon Basin; For BR 32% Land, 68% Ocean and 22% by
455 Amazon Basin; and RC 40% Land, 60% Ocean and 21% by Amazon basin (Figure 6).

456 Amazon moisture flux (Land-Amazon and Ocean-Amazon in Figure 6a) traveled short
457 distances to reach BR and, once associated to the SASH circulation (Ocean trajectories in
458 Figure 6a), they favor the moisture passage over BR (Figure 6a), resulting in a higher variability
459 of PW and elevated *d*-excess values (avg. $+14.40\%$). On other hand, the moisture from Amazon
460 (Land-Amazon and Ocean-Amazon in Figure 6c) that reach RC site does experience larger
461 distances and its association with CF (Ocean trajectories in South portion of map - Figure 6c)
462 produces mixture from different sources, resulting in lower *d*-excess value (avg: $+13.09\%$).
463 Most of the moisture that result in precipitation over BH was originated from the Atlantic Ocean
464 (Figure 6b) and it had a short pathway compared to the moisture arriving directly from the
465 Atlantic Ocean to BR and RC, that result in lower *d*-excess values (avg: $+11.55$).

466 **Figure 6**

467 In addition, the higher correlations ($r \geq 0.50$) observed between $\delta^{18}\text{O}$ at the daily
468 timescale and the regional parameters (Rainfall and Mix depth along HYSPLIT trajectory, PW,
469 Omega and OLR) (Table 3 and Figure 5), confirm the importance of regional factors on
470 governing isotope variations. They also reveal that seasonal effect related to amount effect at a
471 monthly timescale ($r \geq 60$ correlation between $\delta^{18}\text{O}$ -monthly precipitation) is explained by a

472 moisture source, recirculation processes and convective activity, better observed at a daily
473 timescale.

474 Despite the relationship between $\delta^{18}\text{O}$ values and convective activity in RC, there were
475 no observed statistical correlations between $\delta^{18}\text{O}$ and OLR, Omega, and rainfall type by ERA-
476 interim. Thus, PW and Rainfall-HYSPLIT had the best correlations, indicating that for RC the
477 moisture availability is the key climate driver, characterized by distinct moisture contributions
478 and atmospheric systems, confirming the results demonstrated in previous studies (Santos et
479 al., 2019a; Dos Santos et al. 2019).

480 The effect of regional climatic characteristics was more evident in BR through
481 correlations between $\delta^{18}\text{O}$ and regional meteorological parameters (Omega, OLR, PW Rainfall-
482 HYSPLIT and Mix depth-HYSPLIT). The daily analysis confirmed the importance of the
483 continental effect on a monthly scale, represented by a group of climatic features characterized
484 by the interaction with convective activity, moisture transport and source, and atmospheric
485 systems (mainly SACZ), thus, it is not possible to determine a single climatic driver for BR.

486 For BH the convective activity and moisture transport are important climatic features,
487 confirmed by the strong correlation with Omega and Rainfall-HYSPLIT, what explained
488 convective activity (movement of winds by atmospheric systems), associated with SACZ and
489 CT incursions, complemented by a weak correlation with $\delta^{18}\text{O}$ and OLR. The importance of the
490 movement of air (convection or subsidence) during the formation of precipitation systems can
491 be explained through the strong correlation between d -excess and Cv-Era in BH. These findings
492 are coherent with previous assessments done by Risi et al. (2010), in which d -excess values
493 were associated with processes of subsidence in the transition zones of convective-stratiform
494 precipitation. However, there are few discussions involving d -excess values and rainfall type,
495 due to difficulty to associate meteorological parameters and d -excess variability.

496 A possible explanation for weak correlations between daily $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ and Cv-St
497 precipitation can be related to sampling frequency monitoring design, since the classification
498 of Aggarwal et al., (2016) was on the monthly data. The monthly $\delta^{18}\text{O}$ may be biased because
499 P (precipitation amount) itself also tends to increase with higher stratiform rain fraction, as
500 mentioned by Konecky et al., (2019), such that the roles of moisture convergence and
501 microphysical processes like rain re-evaporation (which also increase with P) remain hidden
502 variables, mainly on a monthly scale. The biased P was represented by similar distributions
503 between daily $\delta^{18}\text{O}$ -local precipitation (Figure 4) and $\delta^{18}\text{O}$ -Cv precipitation (Figure 3SM),
504 which also occurred with their correlations (Table 3). In addition, daily data of RC was excluded
505 from convective/stratiform classification data using Global Precipitation Measurement (GPM)
506 by Munksgaard et al., (2019) due weak correlation.

507 Moreover, ZCAS and CF are responsible for organizing the convective activity over
508 Brazil generating precipitation systems formed by convective and stratiform precipitation
509 (Machado and Rossow, 1993; Romatschke and Houze, 2013). These precipitation systems
510 generate the occurrence of 45% convective and 46% stratiform precipitation in South America,
511 which also difficult the rainfall type partition (Romatschke and Houze, 2013).

512 Therefore, combination of convective activity and moisture available to the formation
513 of precipitation systems as demonstrated here follows other studies (Kurita et al., 2011; Kurita,
514 2013; Torri et al., 2017; Lacour et al., 2018) that showed the major importance of climatic
515 mechanisms, such as convection, in relation to cloud microphysical by Aggarwal et al., 2016.

516 6. Conclusion

517 Different timescale sampling precipitation assessments indicate how the different
518 climatic features affect the isotopic composition of precipitation in a distinct way. While it was
519 possible to visualize the isotopic variability associate with classic effects (seasonal, amount

520 precipitation and continentality) at the monthly scale, the daily isotopic composition revealed
521 closer relation to specific climatic features, such as convective activity and moisture transport.

522 Therefore, the variability observed at the daily scale was very helpful to understand how
523 the available moisture interacts with the convective activity resulting in depleted $\delta^{18}\text{O}$
524 incursions, observed frequently during the wet season at different days at each site, and how
525 the superposing of several events associated to these processes do result in a monthly scale
526 depleted precipitation, leading to similar monthly seasonal variations for all sites, as well as
527 ENSO effects. For this reason, amount effect was recognized only on monthly basis.

528 The differences observed in d-excess values, even on monthly and daily basis, confirm
529 the importance of recirculation processes that are governed by different moisture sources (the
530 Atlantic Ocean and Amazon Forest) and pathways (modulated by dynamic of atmospheric
531 systems), resulting in depleted $\delta^{18}\text{O}$ values and large variability of d-excess values.

532 Thus, in the Central-Southeast Portion of Brazil, in order to quantify and improve the
533 knowledge of tropical climate dynamics, there is a necessity to investigate the climatic
534 (mechanisms) related to convection, and the processes of rainfall type formation with the most
535 robust meteorological data, such as radar or satellite with enhanced resolutions, and intra-event
536 collection of isotopic composition precipitation to investigate SACZ and CF.

537 Therefore, the different timescales, according to data and resource available in each
538 study site, provide insights for new isotopic interpretation approaches, which are powerful tools
539 for climate investigation. Our findings lead to a better understanding of rainfall collect scale
540 and how environmental isotopes behave within different dynamics of space and time scale. Our
541 results help to explain the hydrometeorological processes in a tropical region that is highly
542 dependent on rainfall for hydroelectric power generation and agricultural production.

543

544 Acknowledgments

545 This work was funded by grants from the São Paulo Research Foundation (FAPESP)
546 under Process 2018/06666-4, and by the International Atomic Energy Agency grant BRA-
547 17984 under the initiative CRP-F31004 "Stable isotopes in precipitation and paleoclimatic
548 archives in tropical areas to improve regional hydrological and climatic impact models", and
549 BRA-23531 under the initiative CRP-F31006 "Isotope Variability of Rain for Assessing
550 Climate Change Impacts". VS thanks FAPESP for the scholarship provided under the Process
551 2019/03467-3.

552 REFERENCES

- 553 Aggarwal P. K., O. A. K. Alduchov, O. Froehlich, 2012: Stable isotopes in global precipitation:
554 A unified interpretation based on atmospheric moisture residence time. *Geophysical*
555 *Research Letters*, **39**, 1-6, doi: 10.1029/2012GL051937.
- 556 Aggarwal P. K., U. Romatschke, L. Araguas-Araguas, D. Belachew, F. J. Longstaffe, P. Berg,
557 C. Schumacher and A. Funk, 2016: Proportions of convective and stratiform precipitation
558 revealed in water isotope ratios. *Nature Geoscience*, **9**, 624-629, doi: 10.1038/ngeo2739.
- 559 Alvares C. A., J. L. Stape, P. C. Sentelhas, J. L. M. Gonçalves and G. Sparovek, 2013: Köppen's
560 climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift* **22**, 711-728, doi:
561 10.1127/0941-2948/2013/0507.
- 562 Barros V. R., M. E. Doyle and I. A. Camilloni, 2008: Precipitation trends in southeastern South
563 America: Relationship with ENSO phases and with low-level circulation. *Theoretical and*
564 *Applied Climatology*, **93**, 19-33, doi: 10.1007/s00704-007-0329-x.
- 565 Batista, L. V., D. Gastmans, R. Sánchez-Murillo, B. S. Farinha, S. M. R. Santos and C. H.
566 Kiang, 2018: Groundwater and surface water connectivity within the recharge area of
567 Guarani aquifer system during El Niño 2014-2016. *Hydrological Processes*, **32**, 2483-
568 2495, doi: 10.1002/hyp.13211.

569 Berrisford P., D. Dee, K. Fielding, M. Fuentes, P. Kallberg, S. Kobayashi, S. Uppala and A.
570 Simmons, 2011: The ERA-Interim Archive. ECMWF Publications, Version 2.0, 23pp.,
571 Bowen G. J., Z. Cai, R. P. Fiorella and A. L. Putman, 2019: Isotopes in the Water Cycle:
572 Regional- to Global-Scale Patterns and Applications. *Annual Review of Earth and*
573 *Planetary Science*, **47**, 453-479, doi: 10.1146/annurev-earth-053018-060220.
574 Clark I. and P. Fritz, 1997: Environmental Isotopes in Hydrogeology. First ed., CRC Press,
575 343pp.
576 Coelho C. A. S., C. B. Uvo and T. Ambrizzi, 2002: Exploring the impacts of the tropical Pacific
577 SST on the precipitation patterns over South America during ENSO periods. *Theoretical*
578 *and Applied Climatology*, **71**, 185-197.
579 Kalnay, E., M. Kanamitsu, R. Kistler, W. Collins, D. Deaven, L. Gandin, M. Iredell, S. Saha,
580 G. White, J. Woollen, Y. Zhu, M. Chelliah, W. Ebisuzaki, W. Higgins, J. Janowiak, K. C.
581 Mo, C. Ropelewski, J. Wang, A. Leetmaa, R. Reynolds, Roy Jenne, and D. Joseph, 1996:
582 The NCEP-NCAR 40-Year Reanalysis Project. *Bulletin of the American Meteorological*
583 *Society*, **77**, 437-472.
584 D'Agostino R. B., A. Belanger, and R. B. J. D'Agostino, 1990: A Suggestion for Using
585 Powerful and Informative Test of Normality. *The American Statistician*, **44**, 316-321.
586 Dansgaard, W., 1964: Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, **16**, 436-468, doi:
587 10.3402/tellusa.v16i4.8993.
588 de Leeuw J., J. Methven, and M. Blackburn, 2015: Evaluation of ERA-Interim reanalysis
589 precipitation products using England and Wales observations. *Quarterly Journal of the*
590 *Royal Meteorological Society*, **141**, 798-806, doi: org/10.1002/qj.2395.
591 Dos Santos V., D. Gastmans, R. Sánchez-Murillo, L. F. Gozzo, L. V. Batista, R. L. Manzione,
592 and J. Martinez, 2019: Regional atmospheric dynamics govern interannual and seasonal
593 stable isotope composition in southeastern Brazil. *Journal of Hydrology*, **579**, 124-136,
594 doi: 10.1016/j.jhydrol.2019.124136.
595 Ferreira W. and M. Antonio, 2018: Clima, recursos hídricos e produção agrícola: perspectivas,
596 desafios e possibilidades para a gestão. *Informe Agrepecuário*, **39**, 65-79.
597 Gadgil, S., 2003: The Indian Monsoon and Its Variability. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **31**,
598 429-467, doi: 10.1146/annurev.earth.31.100901.141251.
599 Gastmans, D., V. Santos, J. A. Galhardi, J. F. Gromboni, L. V. Batista, K. Miotlinski, H. K.
600 Chang, and J. S. Govone, 2017: Controls over spatial and seasonal variations on isotopic
601 composition of the precipitation along the central and eastern portion of Brazil. *Isotopes in*
602 *Environmental and Health Studies*, **53**, 518-538, doi: 10.1080/10256016.2017.1305376.
603 Graf P., H. Wernli, S. Pfahl, and H. Sodemann, 2019: A new interpretative framework for
604 below-cloud effects on stable water isotopes in vapour and rain. *Atmospheric Chemistry*
605 *and Physics*, **19**, 747-765, doi: 10.5194/acp-19-747-2019.
606 Gimeno, L., A. Drumond, R. Nieto, R. M. Trigo, and A. Stohl, 2010: On the origin of
607 continental precipitation. *Geophysical Research Letters*, **37**, 1-7, doi:
608 10.1029/2010GL043712.
609 Han T., M. Zhang, S. Wang, Q. Deye, and D. Qinqin, 2020: Sub-hourly variability of stable
610 isotopes in precipitation in the marginal zone of East Asian monsoon. *Water*, **12**, 1-14,
611 doi: 10.3390/W12082145
612 Han X., Y. Lang, T. Wang, L. Cong-Qiang, L. Feili, F. Wang, G. Qingjun, L. Siliang, L.
613 Mingxuan, Y. Wang, and X. Aizhe, 2021: Temporal and spatial variations in stable
614 isotopic compositions of precipitation during the typhoon Lekima (2019), China. *Science*
615 *of the Total Environment*, **762**, 1-9, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143143.
616 Huang, B., P. W. Thorne, V. F. Banzon, T. Boyer, G. Chepurin, J. H. Lawrimore, M. J. Menne,
617 T. M. Smith, R. S. Vose, and H. M. Zhang, 2017: Extended Reconstructed Sea Surface

618 Temperature, Version 5 (ERSSTv5): Upgrades, Validations, and Intercomparisons.
619 *Journal of Climate*, **30**, 8179-8205, doi: 10.1175/JCLI-D-16-0836.1.

620 Jasechko S., 2019: Global Isotope Hydrogeology-Review. *Reviews of Geophysics*, **57**, 835-965,
621 doi: 10.1029/2018RG000627.

622 Kirchheim, R. E., D. Gastmans, H. K. Chang, E. G. Troy, 2019: The use of isotopes in evolving
623 groundwater circulation models of regional continental aquifers: The case of the Guarani
624 Aquifer System. *Hydrological Processes*, **33**, 2266–2278, doi: 10.1002/hyp.13476

625 Kodama, Y., 1992: Large-Scale Common Features of Subtropical Precipitation Zones (the Baiu
626 Frontal Zone, the SPCZ, and the SACZ) Part I: Characteristics of Subtropical Frontal
627 Zones. *Journal of The Meteorological Society of Japan*, **70**, 813-836.

628 Konecky, B. L., D. C. Noone, and K. M. Cobb, 2019: The Influence of Competing
629 Hydroclimate Processes on Stable Isotope Ratios in Tropical Rainfall. *Geophysical*
630 *Research Letters*, **46**, 1622-1633, doi: 10.1029/2018GL080188.

631 Kruskal, W. H. and W. A. Wallis, 1952: Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis.
632 *Journal of the American Statistical Association*, **47**, 583-621.

633 Kurita, N., 2013: Water isotopic variability in response to mesoscale convective system over
634 the tropical ocean. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **118**, 10376-10390, doi:
635 10.1002/jgrd.50754.

636 Kurita, N., K. Ichiyangi, J. Matsumoto, M. D. Yamanaka, T. Ohata, 2009: The relationship
637 between the isotopic content of precipitation and the precipitation amount in tropical
638 regions. *Journal of Geochemical Exploration*, **102**, 113–122, doi:
639 10.1016/j.gexplo.2009.03.002.

640 Kurita, N., D. Noone, C. Risi, G. A. Schmidt, H. Yamada, and K. Yoneyama, 2011:
641 Intraseasonal isotopic variation associated with the Madden-Julian Oscillation. *Journal of*
642 *Geophysical Research Atmospheres*, **116**, 1-20, doi: 10.1029/2010JD015209.

643 Lacour, J. L., C. Risi, J. Worden, C. Clerbaux, and P. F. Coheur, 2018: Importance of depth and
644 intensity of convection on the isotopic composition of water vapor as seen from IASI and
645 TES δD observations. *Earth and Planetary Science Letters* **481**, 387-394, doi:
646 10.1016/j.epsl.2017.10.048.

647 Lekshmy, P. R., M. Midhun, R. Ramesh, 2018: Influence of stratiform clouds on δD and $\delta^{18}O$
648 of monsoon water vapour and rain at two tropical coastal stations. *Journal of Hydrology*,
649 **563**, 354-362, doi: 10.1016/j.jhydrol.2018.06.001.

650 Machado, L. A. T., and W. B. Rossow, 1993: Structural Characteristics and Radiative
651 Properties of Tropical Cloud Clusters. *Monthly Weather Review*, **121**, 3234–3260.

652 Marengo, J. A., B. Liebmann, A. M. Grimm, V. Misra, P. L. S. Dias, I. F. A. Cavalcanti, L. M.
653 V. Carvalho, E. H. Berbery, T. Ambrizzi, C. S. Vera, A. C. Saulo, J. Noguez-Paele, E.
654 Zipser, A. Seth, and L. M. Alvez, 2012: Recent developments on the South American
655 monsoon system. *International Journal of Climatology*, **32**, 1-21,
656 doi.org/10.1002/joc.2254.

657 Marengo, J. A., W. R. Soares, C. Saulo, M. Nicolini, 2004: Climatology of the low-level jet
658 east of the Andes as derived from the NCEP-NCAR reanalyses: Characteristics and
659 temporal variability. *Journal of Climate*, **17**, 2261–2280, doi: 10.1175/1520-
660 0442(2004)017<2261:COTLJE>2.0.CO;2.

661 Michelsen, N., G. Laube, J. Friesen, M. W. Stephan, A. B. A. B. Said, and T. Muller, 2019:
662 Technical note: A microcontroller-based automatic rain sampler for stable isotope studies.
663 *Hydrology and Earth System Sciences*, **23**, 2637–2645, doi: 10.5194/hess-23-2637-2019.

664 Michelsen, N., R. van Geldern, Y. Roßmann, I. Bauer, S. Schulz, J. A. C. Barth, and C. Schuth,
665 2018: Comparison of precipitation collectors used in isotope hydrology. *Chemical*
666 *Geology* **488**, 171-179, doi: 10.1016/j.chemgeo.2018.04.032.

- 667 Montini, T. L., C. Jones, L. M. V. Carvalho, 2019: The South American Low-Level Jet: A New
668 Climatology, Variability, and Changes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*,
669 **124**, 1200-1218, doi: 10.1029/2018JD029634.
- 670 Muller, C. L., A. Baker, I. J. Fairchild, C. Kidd, and I. Boomer, 2015: Intra-Event Trends in
671 Stable Isotopes: Exploring Midlatitude Precipitation Using a Vertically Pointing Micro
672 Rain Radar. *Journal of Hydrometeorology*, **16**, 194-213, doi: 10.1175/JHM-D-14-0038.1.
- 673 Munksgaard, N. C., N. Kurita, R. Sánchez-Murillo, N. Ahmed, L. Araguas, D. L. Balachew,
674 M. I. Bird, S. Chakraborty, N. K. Chinh, K. M. Cobb, S. A. Ellis, G. Esquivel-Hernández,
675 S. Y. Ganyaglo, J. Gao, D. Gastmans, K. F. Kaseke, S. Kebede, M. R. Morales, M. Mueller,
676 S. C. Poh, V. Santos, H. Shaonmg, L. Wang, H. Yacobaccio, and C. Zwart, 2019: Data
677 Descriptor: Daily observations of stable isotope ratios of rainfall in the tropics. Scientific
678 Reports, **9**, 1-7, doi: 10.1038/s41598-019-50973-9.
- 679 Pezzi, L. P., and I. F. Cavalcanti, 2001: The relative importance of ENSO and tropical Atlantic
680 sea surface temperature anomalies for seasonal precipitation over South America: a
681 numerical study. *Climate Dynamics*, **17**, 205-212, doi: 10.1007/s003820000104.
- 682 Power, S. B., F. P. D. Delage, C. T. Y. Chung, H. Ye, and B. F. Murphy, 2017: Humans have
683 already increased the risk of major disruptions to Pacific rainfall. *Nature Communications*,
684 **8**, 1-7, doi: 10.1038/ncomms14368.
- 685 Putman, A. L., R. P. Fiorella, G. J. Bowen, and Z. Cai, 2019: A Global Perspective on Local
686 Meteoric Water Lines: Meta-analytic Insight Into Fundamental Controls and Practical
687 Constraints. *Water Resources Research*, **55**, 6896-6910, doi: 10.1029/2019WR025181.
- 688 R Core Team, 2020: A language and environment for statistical computing. R Foundation for
689 Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.
- 690 Ramos, A. M., R. C. Blamey, I. Algarra, R. Nieto, L. Gimeno, R. Tomé, C. J. C. Reason, and
691 R. M. Trigo, 2019: From Amazonia to southern Africa: atmospheric moisture transport
692 through low-level jets and atmospheric rivers. *Annals of the New York Academy of
693 Sciences*, **1436**, 217-230, doi: 10.1111/nyas.13960.
- 694 Reboita, M. S., M. A. Gan, R. P. Rocha, and T. Ambrizzi, 2010: Regimes de precipitação na
695 América do Sul: uma revisão bibliográfica. *Revista Brasileira de Meteorologia*, **25**, 185-
696 204, doi: 10.1590/S0102-77862010000200004.
- 697 Risi, C., S. Bony, F. Vimeux, M. Chong, and L. Descroix, 2010: Evolution of the stable water
698 isotopic composition of the rain sampled along sahelian squall lines. *Quarterly Journal of
699 the Royal Meteorological Society*, **136**, 227-242, doi: 10.1002/qj.485.
- 700 Risi, C., S. Bony, and F. Vimeux, 2008: Influence of convective processes on the isotopic
701 composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical
702 interpretation of the amount effect. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **113**,
703 1-12, doi: 10.1029/2008JD009943.
- 704 Rolph, G., A. Stein, B. Stunder, 2017: Real-time Environmental Applications and Display
705 System: READY. *Environmental Modelling and Software*, **95**, 210-228, doi:
706 10.1016/j.envsoft.2017.06.025.
- 707 Romatschke, U., and R. A. Houze, 2013: Characteristics of precipitating convective systems
708 accounting for the summer rainfall of tropical and subtropical South America. *Journal of
709 Hydrometeorology*, **14**, 25-46, doi.org/10.1175/JHM-D-12-060.1.
- 710 Rozanski, K., L. Araguás-Araguás, and R. Gonfiantini, 1993: Isotopic Patterns in Modern
711 Global Precipitation. *Climate Change in Continental Isotopic Records*, **78**, 1-36, doi:
712 10.1029/GM078p0001.
- 713 Sánchez-Murillo, R., C. Birkel, K. Welsh, G. Esquivel-Hernández, J. Corrales-Salazar, J. Boll,
714 E. Brooks, O. Roupsard, O. Sáenz-Rosales, I. Katchan, R. Arce-Mesén, C. Soulsby, and
715 L. J. Araguás-Araguás, 2016: Key drivers controlling stable isotope variations in daily
716 precipitation of Costa Rica: Caribbean Sea versus Eastern Pacific Ocean moisture sources.

- 717 *Quaternary Science Reviews*, **131**, 250-261, doi: 10.1016/j.quascirev.2015.08.028.
- 718 Sánchez-Murillo, R., A. M. Durán-Quesada, C. Birkel, G. Esquivel-Hernández, and J. Boll,
719 2017: Tropical precipitation anomalies and d-excess evolution during El Niño 2014-16.
720 *Hydrological Processes*, **31**, 956-967, doi: 10.1002/hyp.11088.
- 721 Sánchez-Murillo, R., A. M. Durán-Quesada, G. Esquivel-Hernández, 2019: Deciphering key
722 processes controlling rainfall isotopic variability during extreme tropical cyclones. *Nature*
723 *Communications*, **10**, 1-10, doi: 10.1038/s41467-019-12062-3.
- 724 Santarosa, L. V., D. Gastmans, R. Sánchez-Murillo, V. Santos, L. V. Batista, and S. B.
725 Betancur, 2021: Stable isotopes reveal groundwater to river connectivity in a mesoscale
726 subtropical watershed. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **0**, 1-18, doi:
727 10.1080/10256016.2021.1877701.
- 728 Santos, V., D. Gastmans, L. V. Santarosa, L. V. Batista, S. B. Betancur, M. E. D. Oliveira, A.
729 J. P. Filho, 2019a: Variabilidade da Composição Isotópica da Precipitação na Região
730 Central do Estado de São Paulo. *Revista Águas Subterrâneas*, **33**, 171-181, doi:
731 <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v33i2.29474>.
- 732 Santos, V., M. D. Oliveira, J. Boll, Sánchez-Murillo, R., A. A. Menegário, L. F. Gozzo, and D.
733 Gastmans, 2019b: Isotopic composition of precipitation during strong El Niño–Southern
734 Oscillation events in the Southeast Region of Brazil. *Hydrological Processes*, **33**, 647-660,
735 doi: 10.1002/hyp.13351.
- 736 Soderberg, K., S. P. Good, and M. O'connor, 2013: Using atmospheric trajectories to model
737 the isotopic composition of rainfall in central Kenya. *Ecosphere*, **4**, 1-18, doi:
738 10.1890/ES12-00160.1.
- 739 Stein, A. F., R. R. Draxler, G. D. Rolph, B. J. B. Stunder, M; D; Cohen, and F. Ngan, 2015:
740 Noaa's hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the*
741 *American Meteorological Society*, **96**, 2059-2077, doi: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.
- 742 Terzer, S., L. I. Wassenaar, L. J. Araguás-Araguás, and P. K. Aggarwal, 2013: Global isoscapes
743 for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in precipitation: Improved prediction using regionalized climatic
744 regression models. *Hydrology and Earth System Sciences*, **17**, 4713-4728, doi:
745 10.5194/hess-17-4713-2013.
- 746 Tharammal, T., G. Bala and D. Noone, 2017: Impact of deep convection on the isotopic amount
747 effect in tropical precipitation. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **122**, 1505-
748 1523, doi: 10.1002/2016JD025555.
- 749 Torres, R. R., D. M. Lapola, J. A. Marengo, and M. A. Lombardo, 2012: Socio-climatic hotspots
750 in Brazil. *Climatic Change*, **115**, 597-609, doi: 10.1007/s10584-012-0461-1.
- 751 Torri, G., and D. Ma, and Z. Kuang, 2017: Stable water isotopes and large-scale vertical motions
752 in the tropics. *Journal of Geophysical Research*, **122**, 3703-3717, doi:
753 10.1002/2016JD026154.
- 754 van der Ent, R. J., and O. A. Tuinenburg, 2017: The residence time of water in the atmosphere
755 revisited. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **21**, 779-790, doi: 10.5194/hess-21-779-2017.
- 756 Vera, C., W. Higgins, J. Amador, T. Ambrizzi, R. Garreaud, D. Gochis, D. Gutzler, D.
757 Lettenmaier, J. Marengo, C. R. Mechoso, J. Noguez-Paegle, P. L. Silva Dias, and C.
758 Zhang, 2006: Toward a unified view of the American monsoon systems. *Journal of*
759 *Climate*, **19**, 4977-5000, doi: 10.1175/JCLI3896.1.
- 760 Vuille, M., R. S. Bradley, M. Werner, R. Healy, and F. Keimig, 2003: Modeling $\delta^{18}\text{O}$ in
761 precipitation over the tropical Americas: I. Interannual variability and climatic controls.
762 *Journal of Geophysical Research*, **108**, 1-24, doi: 10.1029/2001JD002038.
- 763 Vuille, M., and M. Werner, 2005: Stable isotopes in precipitation recording South American
764 summer monsoon and ENSO variability: observations and model results. *Climate*
765 *Dynamics*, **25**, 401-413, doi: 10.1007/s00382-005-0049-9.
- 766 Wasko, C., and A. Sharma, 2017: Continuous rainfall generation for a warmer climate using

767 observed temperature sensitivities. *Journal of Hydrology*, **544**, 575-590, doi:
 768 10.1016/j.jhydrol.2016.12.002.

769 Winnick, M. J., C. P. Chamberlain, J. K. Caves, and J. M. Welker, 2014: Quantifying the
 770 isotopic "continental effect." *Earth and Planetary Science Letters*, **406**, 123-133, doi:
 771 10.1016/j.epsl.2014.09.005.

772 Wu, H., X. Zhang, L. Xiaoyan, L. Guang, and Y. Huang, 2015: Seasonal variations of deuterium
 773 and oxygen-18 isotopes and their response to moisture source for precipitation events in
 774 the subtropical monsoon region. *Hydrological Processes*, **29**, 90-102, doi:
 775 10.1002/hyp.10132.

776 Zilli, M. T., L. M. V. Carvalho, B. R. Lintner, 2019: The poleward shift of South Atlantic
 777 Convergence Zone in recent decades. *Climate Dynamics*, **52**, 2545-2563, doi:
 778 10.1007/s00382-018-4277-1.

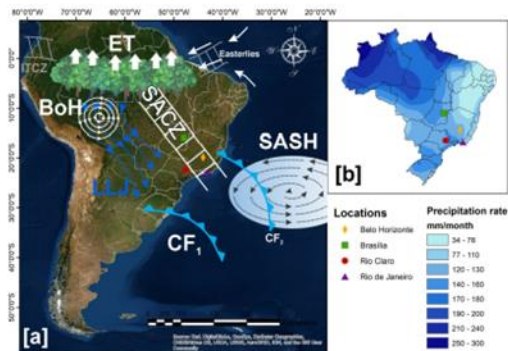


Figure 1 – Circulation patterns and atmospheric systems: [a] ET: Evapotranspiration; ITCZ: Intertropical Convergence Zone; BoH: Bolivian High; LLJ: Low Level Jet; SACZ: South America Convergence Zone; SASH: Southern Atlantic Subtropical High; CF: Cold Front (CF1 = showed its extratropical origin; CF2 = associated with the formation of SACZ). Figure based on Marengo et al., (2004) and modified from Santos et al., (2019a); [b] Stable isotopes sampling locations. Annual precipitation (color coded in mm) was obtained from the dataset of Climate Prediction Center Merged Analysis of Precipitation, available at: http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/global_precip/html/wpage.cmap.html

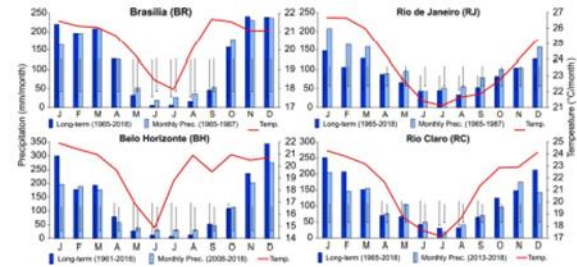


Figure 2 – Monthly averages of meteorological data in Central-Southeast of Brazil. Long-term monthly precipitation (left bars) versus arithmetic mean monthly precipitation records (right bars) with bars of standard deviations, during the isotope sampling period. The red line is the arithmetic mean temperature during the isotope monitoring period.

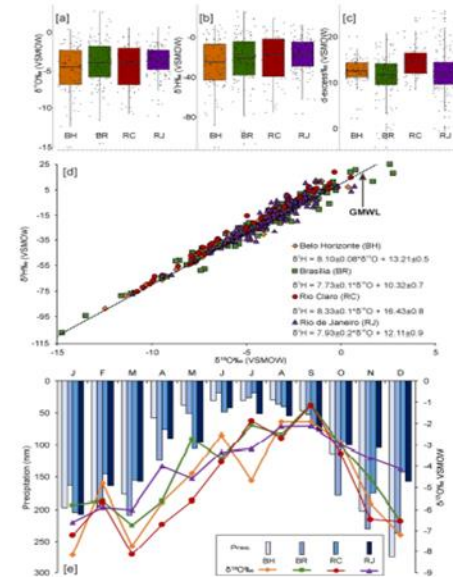


Figure 3 – Monthly isotopic compositions of precipitation at each site: [a] δ¹⁸O, [b] δ²H and [c] d-excess dispersion boxplots; [d] Dual δ¹⁸O and δ²H plot including the Global Meteoric Water Line (GMWL) as reference and Local Meteoric Water Lines (LMWLs) regressions; [e] monthly average precipitation in bars, and weighted mean isotopic in lines.

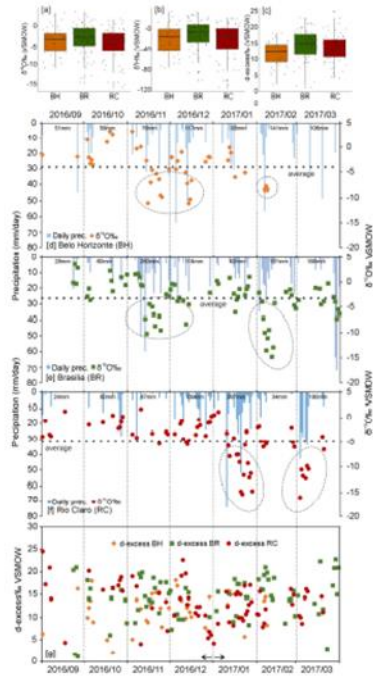


Figure 4 – Daily isotopic composition of precipitation at each site: [a] $\delta^{18}\text{O}$, [b] $\delta^2\text{H}$ and [c] d-excess dispersion boxplots; Blue bars represent the daily precipitation, dots $\delta^{18}\text{O}$ daily values for BH [d], BR [e] and RC [f] and d-excess values for all sites [g]. The average $\delta^{18}\text{O}$ value is represented by a dotted line, depleted values are plotted below this line and indicated with blue circles. In [g] arrows indicate the two periods described in the text.

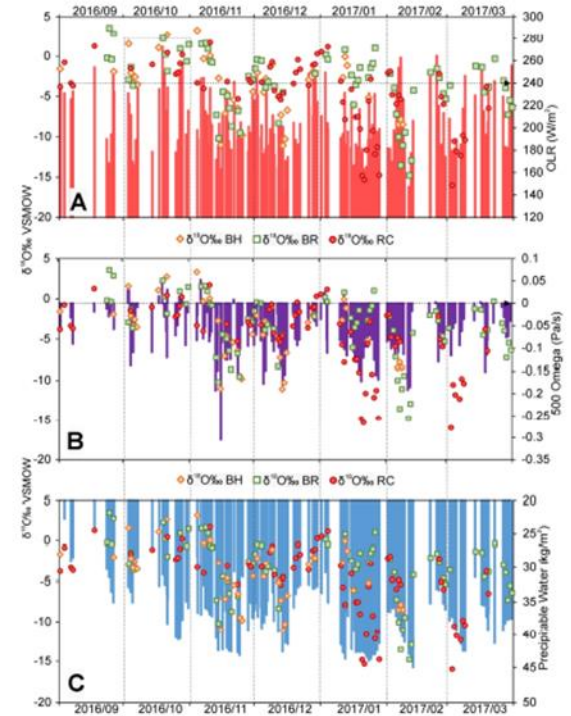


Figure 5 – Time series between $\delta^{18}\text{O}$ and NOAA meteorological data for all site: [A] Outgoing Longwave Radiation (OLR, W/m^2); [B] Precipitable Water (kg/m^2); [C] Omega (Vertical velocity) at 500hPa. Arrows indicate the limit of values to convective activity (<240 W/m^2 for OLR and negative for Omega).

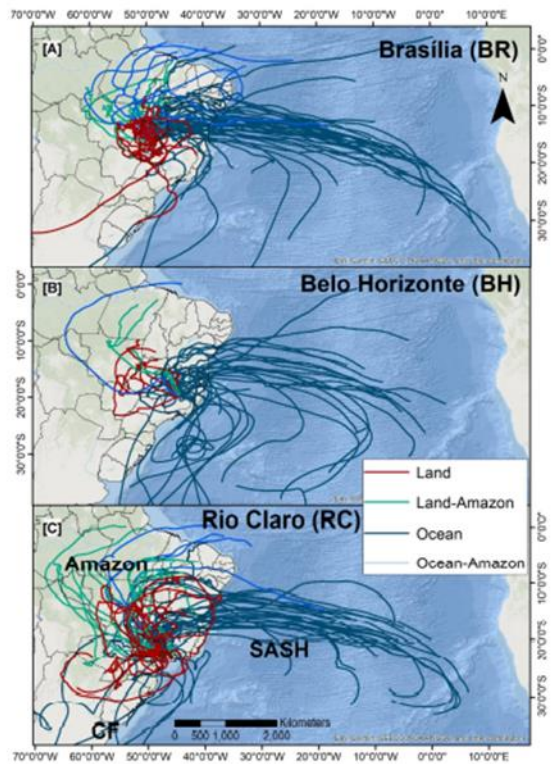


Figure 6 - Back trajectory for Brasilia [a], Belo Horizonte, [b] and Rio Claro [c]. Different colors indicate moisture contributions: land, land with transport over Amazon Forest, ocean and ocean with transport over Amazon Forest. Amazon = represents trajectories that pass through the Amazon Forest; SASH = trajectories influenced by wind SASH's; CF = trajectories associated with CF incursions

Table 1 – General information of precipitation sampling locations

Location	GNP Code	Lat.	Long.	Elev. (m)	Timescale	n	Period	Climate Type
Belo Horizonte	8358301	19.87°S	43.96°W	857	Monthly	91	10/2008-12/2018	Cwb
					Daily	43	09/2016-02/2017	
Brasilia	8337800	15.85°S	47.93°W	1061	Monthly	115	03/1965-06/1987	Aw
		15.76°S	47.89°W	1071	Daily	75	09/2016-03/2017	
Rio Claro	8374701	22.39°S	47.54°W	670	Monthly	65	02/2013-12/2018	Cwa
					Daily	69	09/2016-03/2017	
Rio de Janeiro	8374300	22.90°S	43.17°W	29	Monthly	131	11/1961-09/1985	Aw

Elev. = elevation in meters; n = number of samples; Climate type based on Koppen's climate classification map for Brazil by Alvares et al. 2013.

Table 2 – Correlations between precipitation isotopes and meteorological data

Locations	Precipitation			Temperature			Warm phase (ONI)			Cold phase (ONI)		
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d-excess	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d-excess
Brasilia	-0.60	-0.09	-0.001	0.13	0.17	0.18	0.23	0.22	-0.07	0.10	0.01	0.12
Rio de Janeiro	-0.45	-0.45	-0.08	-0.44	-0.55	-0.07	0.02	0.05	-0.003	0.07	0.12	0.23
Belo Horizonte	-0.49	-0.49	-0.23	0.17	-0.14	-0.01	0.21	0.18	0.18	0.47	0.47	0.20
Rio Claro	-0.63	-0.31	-0.17	-0.29	-0.31	-0.03	0.24	0.27	-0.01	0.51	0.51	0.02

d = d-excess. Bolded values are significant (p-value < 0.05).

Table 3 – Correlation between daily isotopic composition and meteorological data

Meteorological data	Belo Horizonte (BH)			Brasilia (BR)			Rio Claro (RC)			
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d-excess	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d-excess	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d-excess	
Local data	Precip.	-0.20	-0.14	0.41	-0.39	-0.31	0.64	-0.30	-0.27	0.14
	Temp.	0.02	0.00	-0.14	0.27	0.24	-0.14	0.40	0.36	-0.20
NOAA	RH	-0.10	-0.10	0.05	-0.40	-0.36	0.22	-0.16	-0.10	0.27
	OLR	0.36	0.34	-0.23	0.57	0.55	-0.26	0.25	0.22	-0.12
ERA int.	Prec. Water	-0.34	-0.32	0.17	-0.66	-0.65	0.23	-0.56	-0.59	-0.15
	Omega	0.65	0.61	-0.35	0.63	0.64	-0.14	0.36	0.32	-0.19
HYSPLIT model	Cv	-0.35	-0.28	0.60	-0.34	-0.32	0.18	-0.30	-0.28	0.13
	St	-0.07	-0.06	0.08	-0.46	-0.44	0.19	-0.35	-0.32	0.20
HYSPLIT model	Height	-0.07	-0.06	0.03	0.18	0.13	-0.24	0.40	0.41	0.06
	Pressure	0.12	0.10	-0.16	-0.04	0.01	0.13	-0.36	-0.36	-0.01
	Pot. Temp.	-0.20	-0.17	0.24	-0.05	-0.06	0.00	0.29	0.29	-0.01
	Amb. Temp.	-0.03	-0.03	0.06	-0.13	-0.09	0.15	-0.39	-0.40	-0.05
	Rainfall	-0.57	-0.52	0.42	-0.58	-0.57	0.21	-0.56	-0.57	-0.09
	Mix. depth	0.49	0.43	-0.45	0.64	0.64	-0.26	0.49	0.51	0.16
	RH	-0.13	-0.12	0.07	-0.46	-0.50	0.09	-0.47	-0.51	-0.15
Terrain	-0.23	-0.16	0.56	-0.22	-0.19	0.34	-0.12	-0.12	-0.11	
Solar Rad.	0.06	0.07	0.04	0.30	0.30	-0.07	0.19	0.15	-0.19	

Bolded values are significant (p-value < 0.05) and highlight color in text are better correlations (r > 0.50).

Diagnóstico Isotópico das Águas do SAG

Histórico Isotópico

A utilização de isótopos ambientais em estudos hidrológicos no Brasil teve início na transição entre as décadas de 60 e 70. Inicialmente os objetos de estudo eram a região semiárida nordestina, seguida da região amazônica e, finalmente, a região sudeste. Os estudos que inauguraram a pesquisa isotópica no SAG partiram de campanhas locais e evoluíram para alcances regionais no intuito de melhor compreender o modelo de circulação de fluxo das águas subterrâneas. Silveira et al. (2002) e Kirchheim et al. (2018) detalham esta retrospectiva.

A ordem cronológica e as principais referências sobre uso de isótopos no SAG é apresentada no Quadro 1.

Autor	Ano	Isótopos	Principal Contribuição
Matsui et al.	1971	^{18}O e ^2H	Composição isotópica das águas subterrâneas Do SAG e chuva.
Gallo, & Sinelli	1980	^{18}O , ^2H , ^{14}C , ^{13}C	Transecta SAG E-W com composição isotópica e estimativas de tempos de residência.
Silva.	1983	^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C e ^{14}C	Avaliação hidroquímica integrado SAG com componente isotópico para o estado de São Paulo. Estimativas de tempo de residência, velocidades médias e origem de recarga.
Kimmelman et al.	1982, 1986, 1989, 1995, 1996, 2000	^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C e ^{14}C	Zoneamento do SAG com base em $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$; Estudos pioneiros com os isótopos ^3H , He e ^{13}C e ^{18}O em minerais carbonáticos presentes no cimento aquífero.
Bonotto et al.	2002, 2006, 2008	^{40}K , ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{232}Th , ^{228}Th e ^{228}Ra	Inicia pesquisa com isótopos pesados e seus mecanismos de mobilização em cenários de interação água-rocha. Estimativas de tempo de residência usando isótopos U; Determinação da radioatividade do SAG α e β e fundo natural para radionucléides dissolvidos.
Sracek, & Hirata; Hirata et al.	2002, 2011	^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C e ^{14}C	Reinterpretação dos dados de Silva (1983); Estabelecimento de um zoneamento baseado na variabilidade espacial da concentração de isótopos.
Gastmans et al.	2007, 2010a, 2010b,	^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C e ^{14}C	Esforços de amostragem nas fronteiras norte e oeste do SAG; Eventos de paleorecarga em diferentes cenários climáticos; Proposta de zoneamento de SAG com base em processos isotópicos e hidroquímicos; Estimativas de tempo de residência.
Aravena	2008	^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C e ^{14}C	Campanha de amostragem em todo o corpo do SAG. Resultados de isótopos regionais para o SAG.
Cresswell & Bonotto	2008	^{36}Cl	Nova campanha de amostragem na mesma seção avaliada anteriormente por Silva (1983) e Sracek (2002). Pioneiras estimativas do tempo de residência usando ^{36}Cl .
Chang et al.	2013	^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C e ^{14}C	Incorporação de resultados de isótopos em um modelo conceitual de fluxo regional para o SAG.
Bonotto et al.	2012	^{234}U e ^{238}U	Estimativas de tempo de residência através de ^{234}U / ^{238}U e compreensão dos processos de mistura de água.
Aggarwal et al.	2012, 2015	^{14}C , ^{13}C , ^4He , ^3He , ^{39}Ar , ^{40}Ar e ^{81}Kr	Determinação do tempo de residência da idade com o método ^{81}Kr e calibração das estimativas de idade de ^4He . Grande número de resultados de amostras de SAG confinado para ^{81}Kr e gases nobres. SAG sendo o meio de transferência de He à atmosfera.
ANA, Engecorps	2014	^{18}O , ^2H , ^3H e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Dados isotópicos do SAG em áreas de afloramento no Brasil todo.
Soleri et al.	2015	^2H , ^{18}O , $\delta^{18}\text{O}(\text{sulfato})$ e $\delta^{34}\text{S}$	Apresenta novas abordagens sobre a evolução hidroquímica do SAG ao longo da transecta NW-SE.

Freitas, 2016	2016	^{18}O , ^2H , ^{13}C e ^{14}C	Apresenta dados isotópicos de poços SAG e SASG da região oeste do Estado de Santa Catarina e NW do Rio Grande do Sul.
Gastmans et al.(a)	2017	^2H , ^{18}O , ^3He e ^4He	Campanha de amostragem de campo para isótopos estáveis e He através das estruturas tectônicas.
Bonotto & Elliot	2017	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $\delta^{11}\text{B}$	Transecta no Estado de São Paulo e análise de elementos traço, REE's e isótopos estáveis (B, Sr) em amostras de águas pluviais e subterrâneas.
Elliot & Bonotto	2017	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, ^{14}C , $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{34}\text{S}$	Novas percepções sobre a recarga de basaltos ao SAG.
Kirchheim et al.	2019	Abordagem multi isotópica	Retrospectiva isotópica e discretização em fases evolutivas da técnica isotópica no SAG.
Vives et al.	2020	^{18}O , ^2H , ^4He , ^3He e ^{81}Kr	Uso de isótopos como argumento para propor novo modelo conceitual de fluxo no SAG Argentino.
Teramoto et al.	2020	$\delta^{13}\text{C}$, ^{81}Kr	Revisão de dados isotópicos para corroborar hipótese de mistura no SAG.

Quadro 1. Principais estudos envolvendo isótopos no SAG dispostos em ordem cronológica. Modificado de Kirchheim et al., 2019.

A evolução temporal do conhecimento isotópico do SAG foi discretizada em 3 fases, conforme ilustrado pela Figura 1. Cada uma destas fases ancorava-se em um modelo conceitual regional de fluxo específico. À medida que o volume e a qualidade das informações sobre o SAG, com destaque para as contribuições isotópicas, foram sendo incrementados, os modelos evoluíram (Figura 2).

Advento das técnicas - Fase I

Nesta fase os estudos isotópicos foram apenas incipientes e bastante restritos em termos espaciais. Segundo Gilboa et al. (1976), as fontes de recarga do SAG derivavam da precipitação nas áreas de afloramento, de onde partiam linhas de fluxo divergentes em direção ao eixo da bacia. O SAG era concebido como um grande reservatório homogêneo (modelo Gilboa). Os cenários de balanço hídrico não eram conhecidos e a gestão ainda era baseada em premissas que Foster (2003) cunhou como sendo “mitos em torno da água subterrânea”.

Uma primeira avaliação hidroquímica regional foi realizada por Silva (1983) e Kimmelmman et al. (1989; 1995) que lançaram mão de abordagens baseadas em multi-traçadores com determinações analíticas de ^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C e ^{14}C . As assinaturas isotópicas das águas juvenis assemelharam-se às das chuvas acumuladas mensais, conforme dados da rede mundial de monitoramento isotópico das chuvas - Rede GNIP fomentada e operada pela AIEA. Os resultados deste estudo corroboraram as conclusões obtidas por Gallo & Sineli (1980).

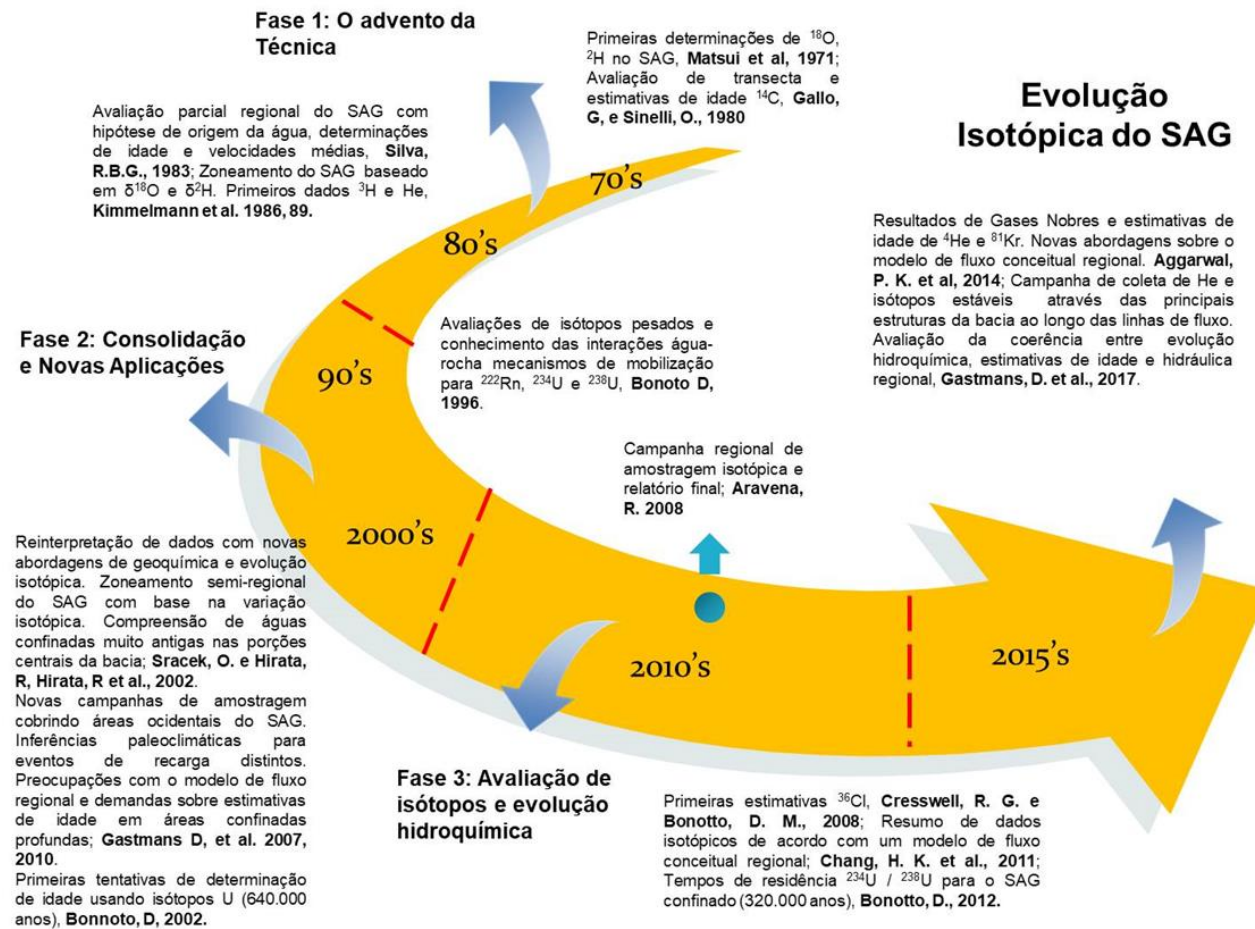
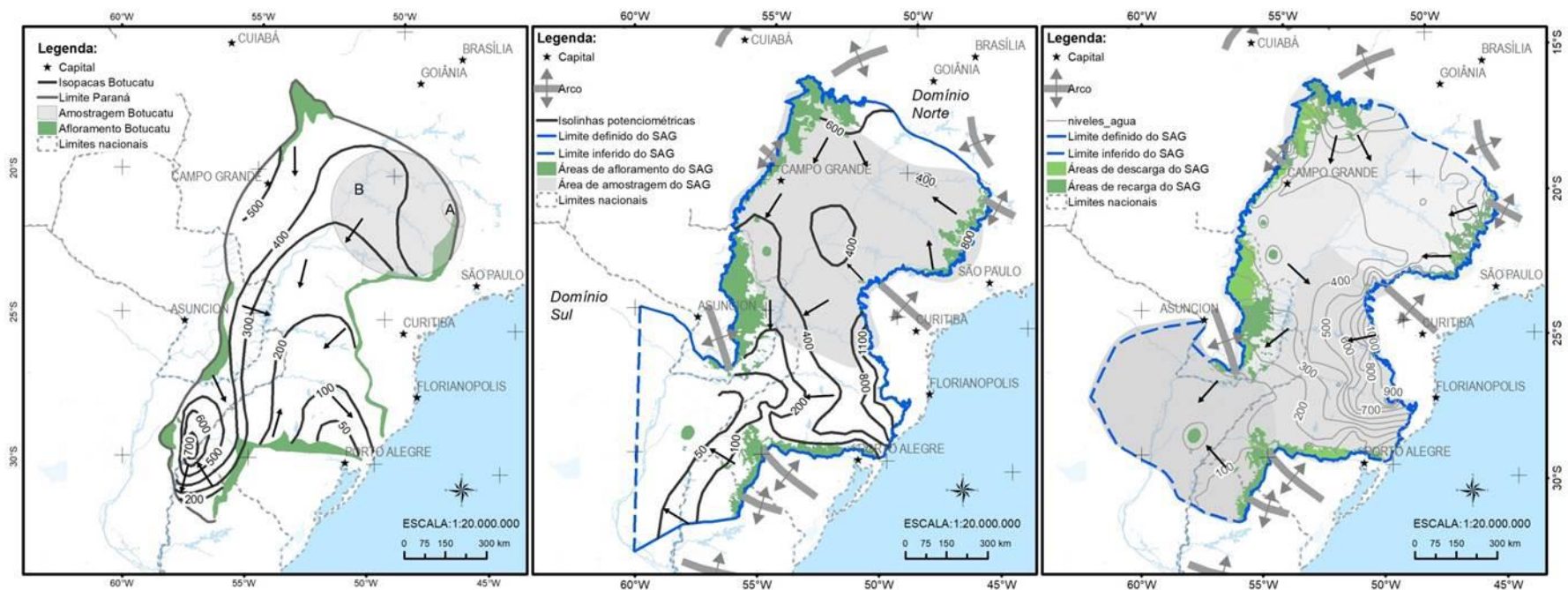


Figura 1. Evolução do conhecimento isotópico do SAG. Modificada de Kirchheim et al., (2019).



Fase I - Gilboa

Fase II - Araújo

Fase III - Chang

Fase I-Gilboa et al. (1976): Representou a Fm. Botucatu e as unidades correlatas nos países vizinhos como corpo aquífero único homogêneo; Fase II- Araújo et al. (1995): Consolidou uma potencimetrica regional e dividiu o SAG em 02 grandes domínios a partir do Arco de Ponta Grossa; Fase III (Chang et al., 2013): Consiste em 04 domínios.

Figura 2. Modelos conceituais do SAG com a distribuição espacial das amostras do SAG utilizadas em cada uma das fases. Extraído de Kirchheim et al., (2019).

Constatou-se que o tempo de residência era proporcional ao aumento da temperatura e da salinidade do SAG. Águas bicarbonatadas e cálcio-magnesianas evoluíram para águas bicarbonatadas sódicas e/ou águas mais enriquecidas em sulfatos e cloretos, após tempos de residência de cerca de 30k anos. Estimativas de idade (de 30k anos \pm 1,9 a 0,8k anos \pm 0,16) foram usadas para calibrar gradientes hidráulicos e condutividades médias ao longo das seções transversais das linhas de fluxo; respectivamente de $1,5 \times 10^{-3}$ a $1,4 \times 10^{-3}$ e 2×10^{-4} a 2×10^{-5} m/s. A coerência isotópica e hidroquímica ao longo das linhas de fluxo do SAG foi o desdobramento principal deste período.

Consolidação e novas aplicações - Fase II

Importantes tentativas de melhorar os modelos de circulação regional do SAG foram realizadas nesta fase. Campos (1994) desenvolveu o primeiro mapa hidrogeológico com modelo de fluxo para o aquífero, o qual foi complementado por redes potenciométricas e pela identificação das principais áreas de recarga e descarga. De forma concomitante Araújo et al. (1995,1999), de posse de isópacas regionais do SAG e Pos-SAG, propõem um novo modelo conceitual e traça novas seções transversais regionais. Este modelo consistia em 2 grandes domínios de fluxo, cuja separação era materializada pelo Arco de Ponta Grossa. Os limites do SAG na fronteira sul ainda não eram conhecidos e a coerência estratigráfica das unidades aquíferas que o compunham (conforme agrupamento atual) ainda não havia sido estabelecida. Gradientes hidráulicos mais abruptos foram constatados nas áreas proximais às recargas em contraposição aos gradientes observados para as porções confinadas profundas. A descarga regional foi sugerida como sendo coincidente com os principais rios, Paraná e Uruguai.

Esforços de amostragem hidroquímica e isotópica começam a ser direcionados para as áreas de recarga das fronteiras oeste e sul do SAG. Novos dados de águas subterrâneas mais profundas, fornecidos por Kimmelman et al. (1995), mostraram alinhamento de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ segundo a RMG (Reta Meteórica Global), de forma a corroborar o estabelecido por Silva (1983). Estimativas de idade ^{14}C foram usadas para calcular as velocidades médias de fluxo ($2,6 \times 10^{-5}$ m/s), consideradas coerentes com os parâmetros hidráulicos do SAG e sua geometria. Apesar de contar ainda com poucas amostras, foi proposto um zoneamento com base nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$: (i) grupo circunscrito à porção confinada do SAG em SP composto de valores mais empobrecidos (-8,1 a -9,8 ‰ e -56 a -67 ‰ respectivamente); (ii) grupo com águas provenientes das

áreas de afloramento no MS (Oeste), com valores mais enriquecidos (-5,7 a -6,8 ‰ e -32 a -47 ‰ respectivamente).

Este padrão espacial foi creditado ao efeito da altitude na assinatura isotópica da chuva, às diferenças de latitude e às variações climáticas (Kimmelman et al., 1986). Em áreas confinadas profundas, as estimativas de idade usando métodos ^{14}C atingiram magnitudes próximas a 40k anos. Tornou-se evidente, a partir deste momento, que traçadores de idade mais adequados para águas subterrâneas das porções confinadas do SAG se faziam necessários.

A composição de ^{13}C e ^{14}C das amostras variou de -5,2 a -18,9 ‰ e entre ~ 8 e >100 pmC, respectivamente. Esta ampla variação de ^{13}C foi interpretada como consequência da dissolução/precipitação da calcita e dos processos de troca (Kimmelman et al., 1989). De forma pioneira, foram coletadas amostras de He em poços profundos, cuja análise gerou razão $^3\text{He}/^4\text{He}$ na ordem de 10^{-7} a 10^{-8} . Além de descartar uma eventual contribuição mantélica de He, não houve maiores avanços decorrentes desta aplicação (Kimmelman et al., 1995).

Determinações de idade para amostras do SAG baseados em razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vieram à tona de forma inédita (Bonotto, 2000). As estimativas de idade geradas através deste método variaram de 106,7 a 32.7k anos e ampliaram o espectro de idades das águas profundas do SAG.

Ao final da Fase II, a hipótese de compartimentação do SAG (já) polarizava as opiniões científicas sobremaneira. Muitos autores concebiam o SAG como sendo um aquífero heterogêneo tectonicamente dividido em compartimentos que impunham restrições ao fluxo regional (Rosa Filho et al., 2003; Portela Filho et al., 2005; Machado, 2005, Soares et al., 2007 e Mira et al., 2018). Falhas normais profundas e intrusões de diabásio como diques e soleiras próximas às grandes estruturas tectônicas da bacia seriam responsáveis, segundo estes autores, pelo condicionamento do fluxo regional, promovendo estanqueidades expressivas entre blocos.

De maneira geral, o modelo de fluxo regional de Araújo et al. (1995) acomodava o grau de conhecimento da época sobre o SAG. Entretanto, a ainda limitada abrangência espacial dos estudos do período e os problemas de representatividade das amostras (desconhecimento do perfil construtivo dos poços tubulares) eram considerados fatores limitantes.

Avaliação integrada – Fase III

Durante a Fase III as aplicações hidroquímicas e isotópicas se converteram definitivamente em ferramentas consolidadas e indispensáveis para as avaliações do SAG. Sracek & Hirata (2002), após um esforço de reinterpretação dos dados coletados por Silva (1983), corroboraram a afirmação de Kimmelman et al. (1989) a respeito do papel dos mecanismos de troca catiônica e dissolução de carbonatos, à medida que o fluxo evoluía gradiente abaixo. No entanto, segundo estes mesmos autores, as velocidades de fluxo advectivo foram consideradas superiores àquelas da frente de troca catiônica. O empobrecimento nos valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ao longo das linhas de fluxo e o enriquecimento de $\delta^{13}\text{C}$ sugeriam processos de dissolução da calcita em condições de sistema fechado.

Novas interpretações de idade usando isótopos de U forneceram idades de 45k e 61k anos, semelhante às estimativas de idade obtidas por ^{14}C para as mesmas porções confinadas (Bonotto, 2006). No entanto, essas novas estimativas foram consideradas como idades mínimas, uma vez que análises de sensibilidade usando os mesmos dados sugeriam tempos de residência >600k anos (Bonotto, 2006). Por meio de uma análise de membro final (*end member*), determinações de idade a partir do traçador ^{36}Cl puderam ser estimadas para duas amostras de porções confinadas do SAG (Cresswell, 2008). As idades foram estimadas em 320k e 1.150k anos, valores absolutos considerados consistentes com as estimativas de idade anteriores geradas com isótopos de U.

A extensiva campanha de amostragem de isótopos (Aravena, 2008) realizada durante o PSAG, acarretou em valiosas informações. Esta interpretação isotópica ainda esteve ancorada no modelo conceitual de Araújo et al. (1995). Observou-se uma ampla variação de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ na parte norte do SAG, fato atribuído à inexistência de evaporação prévia aos eventos de recarga (Aravena, 2008). Posteriormente, Batista et al. (2018), em um estudo de detalhe para uma área de recarga na parte norte do SAG, revelou a atuação de processos de evaporação secundária durante eventos de recarga. Na parte sul, a composição isotópica foi interpretada como diretamente relacionada às massas de ar atuantes na região.

Os padrões de ^{14}C foram coerentes com as avaliações anteriores (valores maiores em áreas de recarga e menores em áreas confinadas). Foram encontradas atividades para ^{14}C em torno de 80 pmC para águas de recarga modernas com diminuição abrupta para cerca de 1 pmC em apenas 50 km de fluxo. Águas subterrâneas antigas foram encontradas bastante próximas das respectivas zonas de recarga.

Gastmans et al. (2010b) disponibiliza um novo conjunto de informações para o SAG não confinado e confinado da região norte e idêntica um novo padrão isotópico sazonal correlacionado com as chuvas de verão. Esses dados foram usados para avaliar a evolução hidroquímica e para construir um modelo conceitual hidrogeológico para esta porção do SAG.

As velocidades de fluxo baseadas na estimativa da idade são semelhantes às determinadas por Araújo et al. (1995) e Sracek & Hirata (2002). A velocidade média, para o grupo de amostras consideradas, foi de 3×10^{-7} m/s, com tempos de residência implícitos >30k anos, consistentes com Silva (1983) e Bonotto (2005).

O final da Fase III culmina com o desenvolvimento do modelo conceitual vigente até os dias de hoje, Chang et al. (2013). Este modelo descreve o SAG como sendo um aquífero contínuo apesar das heterogeneidades litológicas entre o norte e o sul da bacia do Paraná. A direção do fluxo principal foi definida como sendo de norte para sul, sendo fortemente afetada por grandes estruturas tectônicas. Quatro compartimentos específicos puderam ser discretizados (Vide Figura 2):

- ✓ Domínio NE: localizado na porção nordeste do SAG (SP e MG). Fluxos oriundos das zonas de recarga de leste apontam para o eixo do rio Paraná. Os maiores gradientes hidráulicos são encontrados perto da zona de afloramento (3 a 5 m/km), com gradientes mais baixos na zona confinada (0,1 m/km);
- ✓ Domínio E: localizado no PR, SC e parte norte do RS e separado do domínio NE pelo Arco de Ponta Grossa, onde diques basálticos funcionam como barreira hidráulica regional, condicionando uma direção de fluxo da água subterrânea de E para W;
- ✓ Domínio W: sistema isolado com recarga e descarga associada à zona de afloramento localizada no MS, MT e GO, incluindo porções do Paraguai;
- ✓ Domínio S: envolve porções do UY e AR com águas fluindo de leste para oeste a partir de áreas de recarga associadas a zonas de afloramento, orientadas N-S, em direção ao território Uruguaio.

Resultados de Isótopos Estáveis

Os isótopos ambientais vêm sendo usados com cada vez mais frequência em estudos hidrológicos e hidrogeológicos (Clark, 2015; Jasechko, 2019). No âmbito nacional Silveira et al. (2002), Kirchheim et al. (2018) e Gastmans et al. (2021) realizam uma perspectiva da aplicação de isótopos estáveis em águas subterrâneas. Os isótopos estáveis são considerados valiosos traçadores das transformações físicas sofridas pela água ao longo do ciclo hidrológico e preservam registros importantes da história de sua movimentação. Este fato reforça a sua utilidade como informação auxiliar na interpretação dos controles climáticos exercidos na precipitação e suas relações com a recarga das águas subterrâneas (Coplen et al., 2000). No caso da aplicação de isótopos estáveis no SAG, o capítulo 5 fornece uma sistematização das diferentes fases e dos respectivos alcances técnicos.

Atualmente, com o advento da técnica da Espectrometria de Absorção Laser, a capacidade de determinação de um número maior de amostras, faz com que novas fronteiras se abram para a utilização de isótopos estáveis em estudos hidrológicos e climáticos (Wassenaar et al., 2014). Os erros associados a estas medições foram de respectivamente: $\delta^{18}\text{O} = 0.4\text{‰}$ e $\delta^2\text{H} = 1,2\text{‰}$ (conforme informado pelo laboratório). Os testes de proficiência da AIEA tomam como base os valores de $\delta^{18}\text{O} = 0.1\text{‰}$ e $\delta^2\text{H} = 0,8\text{‰}$ (Terzer et al., 2020).

As variações espaciais e temporais nas razões isotópicas das moléculas de água, ao longo do ciclo hidrológico, estão associadas a um processo físico-químico denominado fracionamento isotópico, definido como o particionamento de isótopos quando submetidos a mudanças de fase (Urey, 1947; Dansgaard, 1964; Clark & Fritz, 1997; Mook, 2000).

Os resultados obtidos nesta pesquisa para os isótopos ambientais estáveis $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e o parâmetro Excesso de Deutério são apresentados no Anexo VIII. Foram coletadas 93 amostras com valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ estendendo-se de $-26,1\text{‰}$ a $-68,6\text{‰}$ e $-5,1\text{‰}$ a $-9,9\text{‰}$ respectivamente.

Diferentes valores de profundidades, de distâncias até o topo do SAG, assim como de condutividades elétricas e temperaturas podem indicar águas com diferentes dinâmicas advectivas, desde suas recargas até o ponto de captação. Diferentes tempos de residência implicam em recargas ocorridas em diferentes períodos, talvez em condições climáticas diferentes das atuais. São questões fundamentais e que serão retomadas nas discussões que seguem.

O acervo contendo assinaturas isotópicas do SAG pode ser analisado a partir das seguintes abordagens: Correlação com as características isotópicas das chuvas; variabilidade espacial e correlação com grau de confinamento, entre outras características das águas subterrâneas.

A importância das cinéticas climatológicas no controle das assinaturas isotópicas das precipitações, tanto em escala regional como na escala de eventos de chuva discretos vêm sendo discutida por vários autores (Rozansky & Araguas, 1995; Froelich et al., 2002; Vuille & Werner, 2005; entre outros. Para a região do SAG, em específico, se ressalta a contribuição de Santos et al.(2019a, b).

A área do SAG foi compartimentada em 3 setores, cada qual com uma estação GNIP representativa (Cuiabá, Rio Claro e Porto Alegre). A Figura 3 ilustra esta divisão.

Os Quadros 2 a 4 apresentam as métricas estatísticas referentes aos dados do SAG por agrupamento conforme a GNIP de referência.

Período chuva:	Chuva				Amostras SAG					
					Aquífero Confinado			Aquífero Não Confinado		
03/1965-07/1983	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	D-Exc	Prec.	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	D-Exc	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	D-Exc
n	172	172	172	172	164	164	164	67	67	67
Mín.	-11,43	-84,9	-1,54	3	-44,09	-7,55	-20	-37,4	-6,65	8,4
Máx.	-0,56	13,1	28,22	366	-2,26	-0,5	43,3	-4,6	-4,15	32,9
Amplitude Total	10,87	98	29,76	363	41,83	7,05	63,3	32,8	2,5	24,5
Mediana	-4,655	-23,35	12,39	92,5	-32,2	-5,56	12,5	-30,4	-5,4	12,4
Q1 (25%)	-6,0275	-37,225	9,465	65,75	-35,85	-6,01	10,55	-32,2	-5,7	11,2
Q3 (75%)	-3,4625	-14,8	15,15	135,75	-27,95	-5,1975	14,225	-28,15	-5,16	14,95
Desvio Interquartilico	2,565	22,425	5,685	70	7,9	0,8125	3,675	4,05	0,54	3,75
Média Aritmética	-4,7652	-25,9535	12,1679	106,436	-29,1517	-5,5391	15,1652	-29,358	-5,3612	13,5358
Variância	3,9403	255,0033	23,6758	4046,282	117,6078	0,6754	113,6393	29,9572	0,2419	17,9448
Desvio Padrão	1,985	15,9688	4,8658	63,6104	10,8447	0,8219	10,6602	5,4733	0,4918	4,2361
Erro Padrão	0,1514	1,2176	0,371	4,8502	0,8468	0,0642	0,8324	0,6687	0,0601	0,5175
Coefficiente de Variação	-41,6%	-61,53%	39,99%	59,76%	-37,20%	-14,8%	70,29%	-18,6%	-9,17%	31,30%
Assimetria (g1)	-0,4279	-0,4515	-0,16	1,1639	1,6326	1,8011	1,2352	2,8541	0,1931	2,7575
Curtose (g2)	0,2266	0,5215	0,6177	1,8617	1,6232	9,49	2,4115	11,1388	0,2618	10,7248
Média Harmônica	-3,7179	-13,9038	12,1335	59,8184	-14,3694	-5,1442	10,685	-25,593	-5,3151	12,6772
N (média harmônica)	172	172	172	172	164	164	164	67	67	67
Média Geométrica	1	4,9969	11,3045	86,8101	86,8101	86,8101	13,4099	13,4099	13,4099	13,0562
N (média geométrica)	0	5	169	172	0	0	161	0	0	67
Variância (geom.)	1	1,2885	1,112	1,2491	1	1	1,1534	1	1	1,0289
Desvio Padrão (geom.)	1	2,1468	1,6397	2,0456	1	1	1,774	1	1	1,2917

Quadro 2. Características das chuvas e dos dados isotópicos relacionados à área de correlação com a GNIP de Porto Alegre-RS.

Período chuva:	Chuva				Amostras SAG					
					Aquífero Confinado			Aquífero Não Confinado		
	02/2013-12/2018	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	D-Exc	Prec.	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	D-Exc	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$
n	62	62	62	62	105	105	105	15	15	15
Mín.	-10,76	-75,6	5,46	2,7	-72	-10,64	3,7	-49,5	-7,38	8,3
Máx.	0,67	18,8	21,36	328,5	-28,3	-4,94	25,7	-33	-5,67	16,2
Amplitude Total	11,43	94,4	15,9	325,8	43,7	5,7	22	16,5	1,71	7,9
Mediana	-3,695	-16,5	12,7	114,85	-52,3	-8,1	10,5	-45,1	-6,93	10,5
Q1 (25%)	-6,4025	-37,75	11,305	50,3	-58,23	-8,6	8,2	-46,15	-7,01	9,75
Q3 (75%)	-1,9725	-0,85	14,74	163,475	-45	-6,93	12,2	-39,05	-6,36	12,5
Desvio Interquartilico	4,43	36,9	3,435	113,175	13,23	1,67	4	7,1	0,65	2,75
Média Aritmética	-4,2742	-21,1581	13,0355	116,6768	-52,190	-7,8568	10,6638	-42,306	-6,7033	11,3067
Variância	8,2981	586,0697	9,0979	6088,868	91,2368	1,2195	12,96	27,2817	0,2448	5,8878
Desvio Padrão	2,8806	24,2089	3,0163	78,0312	9,5518	1,1043	3,6	5,2232	0,4948	2,4265
Erro Padrão	0,3658	3,0745	0,3831	9,91	0,9322	0,1078	0,3513	1,3486	0,1277	0,6265
Coeficiente de Variação	67,40%	-114,42%	23,14%	66,88%	-18,3%	-14%	33,76%	-12,3%	-7,38%	21,46%
Assimetria (g1)	-0,459	-0,4237	0,402	0,7577	-0,007	-0,0277	0,8214	0,6239	0,6419	0,948
Curtose (g2)	-0,6635	-0,7049	0,8534	0,4393	-0,6546	-0,452	2,0351	-0,7977	-0,492	0,1885
Média Harmônica	-2,2911	-28,2059	12,3068	37,5823	-50,372	-7,698	9,444	-41,653	-6,6676	10,8779
N (média harmônica)	62	62	62	62	105	105	105	15	15	15
Média Geométrica	0,67	6,427	12,6833	83,4729	83,4729	83,4729	10,0659	10,0659	10,0659	11,0827
N (média geométrica)	1	15	62	62	0	0	105	0	0	15
Variância (geom.)	1	1,1902	1,0255	1,5554	1	1	1,0545	1	1	1,0182
Desvio Padrão (geom.)	1	1,8836	1,2725	2,7416	1	1	1,4183	1	1	1,226

Quadro 3. Características das chuvas e dos dados isotópicos relacionados à área de correlação com a GNIP de Rio Claro-SP.

Período chuva:	Chuva				Amostras SAG					
					Aquífero Confinado			Aquífero Não Confinado		
	11/1961-06/1987	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	D-Exc	Prec.	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	D-Exc	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$
n	187,00	187,00	187,00	187,00	114,00	114,00	114,00	68,00	68,00	68,00
Mín.	-15,80	-111,40	-9,74	1,00	-59,80	-9,09	-1,80	-56,66	-8,71	7,40
Máx.	5,20	47,00	24,74	507,00	-21,00	-2,40	22,50	-28,00	-4,70	14,80
Amplitude Total	21,00	158,40	34,48	506,00	38,80	6,69	24,30	28,66	4,01	7,40
Mediana	-4,05	-21,60	10,40	129,00	-36,28	-6,02	10,85	-39,00	-6,15	11,00
Q1 (25%)	-6,50	-43,35	5,64	57,50	-42,38	-6,66	9,33	-43,23	-6,81	9,70
Q3 (75%)	-1,79	-4,30	14,04	190,50	-33,43	-5,54	13,28	-34,93	-5,77	12,20
Desvio Interquartilico	4,71	39,05	8,40	133,00	8,95	1,12	3,95	8,29	1,04	2,50
Média Aritmética	-4,24	-24,13	9,79	129,94	-38,08	-6,17	11,30	-39,47	-6,31	11,00
Variância	13,76	819,72	38,53	8500,92	48,80	0,97	11,85	46,13	0,72	2,97
Desvio Padrão	3,71	28,63	6,21	92,20	6,99	0,98	3,44	6,79	0,85	1,72
Erro Padrão	0,27	2,09	0,45	6,74	0,65	0,09	0,32	0,82	0,10	0,21
Coeficiente de Variação	-0,87	-1,19	0,63	0,71	-0,18	-0,16	0,30	-0,17	-0,13	0,16

Assimetria (g1)	-0,31	-0,36	-0,52	0,74	-0,56	-0,10	0,13	-0,66	-0,71	-0,15
Curtose (g2)	0,10	-0,08	0,52	1,00	0,57	2,25	2,18	0,17	0,56	-0,55
Média Harmônica	-6,04	-36,78	6,93	16,32	-36,84	-6,00	11,15	-38,38	-6,20	10,72
N (média harmônica)	187,00	187,00	186,00	187,00	114,00	114,00	114,00	68,00	68,00	68,00
Média Geométrica	0,98	9,54	9,01	79,00	79,00	79,00	10,97	10,97	10,97	10,86
N (média geométrica)	25,00	36,00	176,00	187,00	0,00	0,00	113,00	0,00	0,00	68,00
Variância (geom.)	1,57	1,61	1,23	2,22	1,00	1,00	1,04	1,00	1,00	1,01
Desvio Padrão (geom.)	2,76	2,86	2,01	3,88	1,00	1,00	1,34	1,00	1,00	1,18

Quadro 4. Características das chuvas e dos dados isotópicos relacionados à área de correlação com a GNIP de Cuiabá-MT.

Foram confeccionados gráficos do tipo *Box-Plot* de $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ e D-exc da variação isotópica anual das chuvas para cada GNIP, assim como o pluviograma com as médias históricas mensais para cada GNIP correspondente mesmo período da série histórica isotópica (Figura 36). Os Box-Plots mensais para GNIP encontram-se no Anexo IX. Os gráficos de correlação isotópica entre as chuvas e água subterrânea SAG foram confeccionados para cada uma das regiões mencionadas, conforme explícito na Figura 37. Cada um dos gráficos apresenta a RMG (reta meteórica global), a RML (reta meteórica local), a dispersão sazonal das assinaturas das chuvas compostas mensais, a dispersão das assinaturas isotópicas do SAG confinado e não confinado.

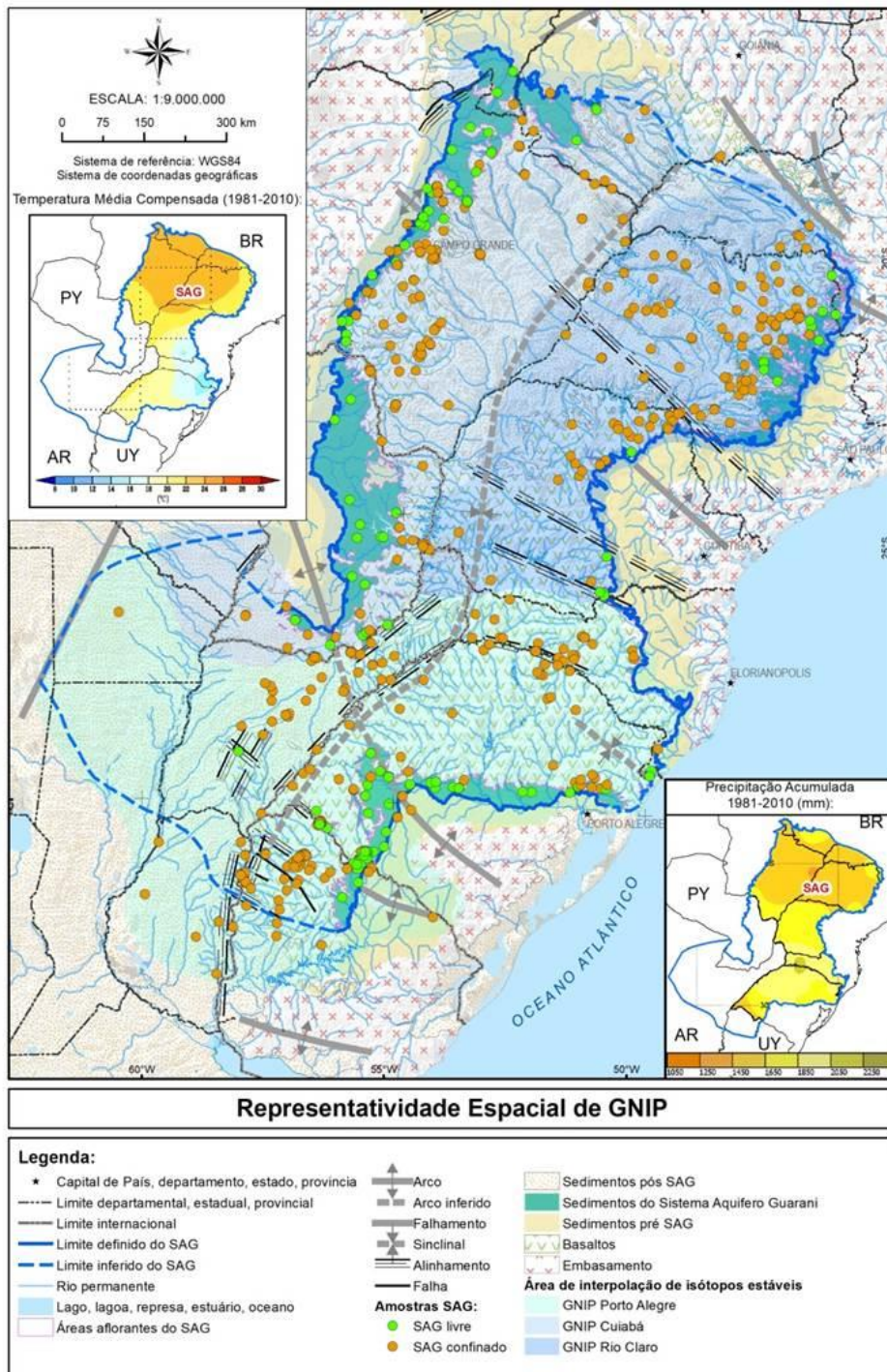


Figura 3. Poços de SAG confinados e não confinados com a discretização da espacial das 3 GNIP's representativas.

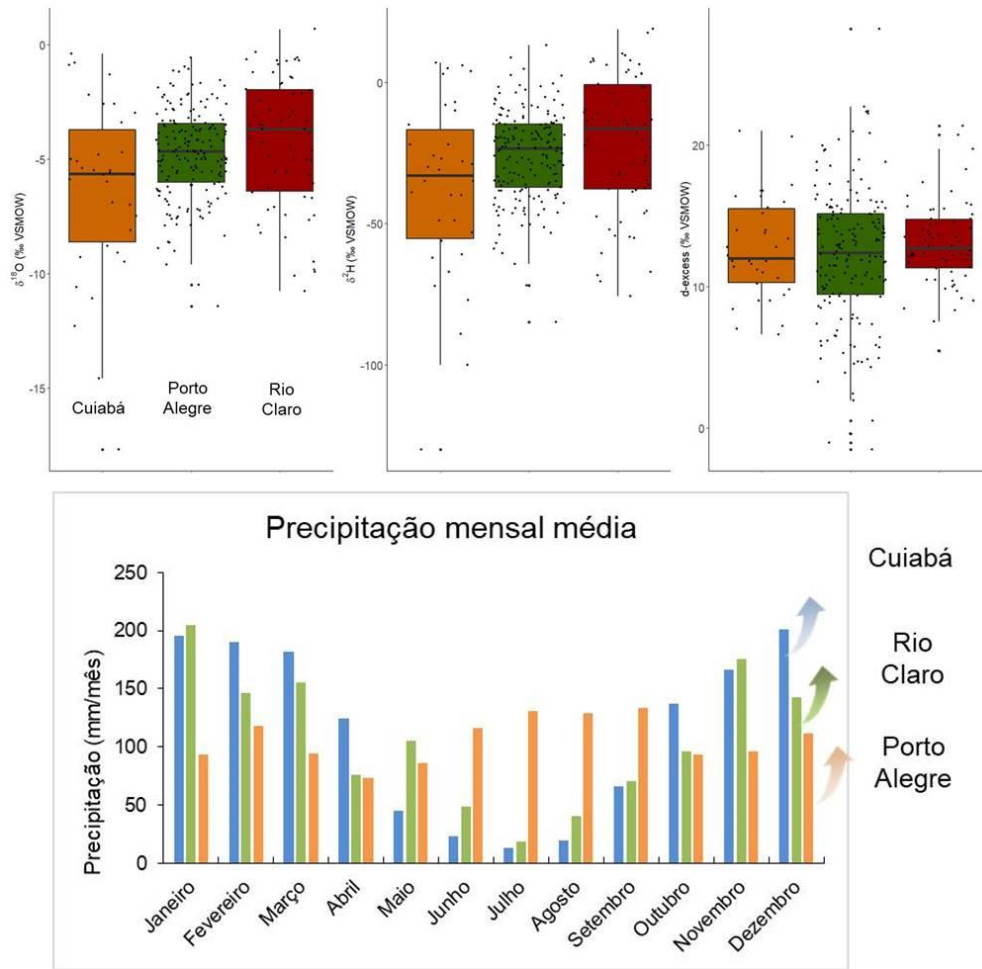


Figura 4. Box-plot do comportamento isotópico histórico anual e médias históricas mensais das chuvas das GNIP's de referência para o SAG.

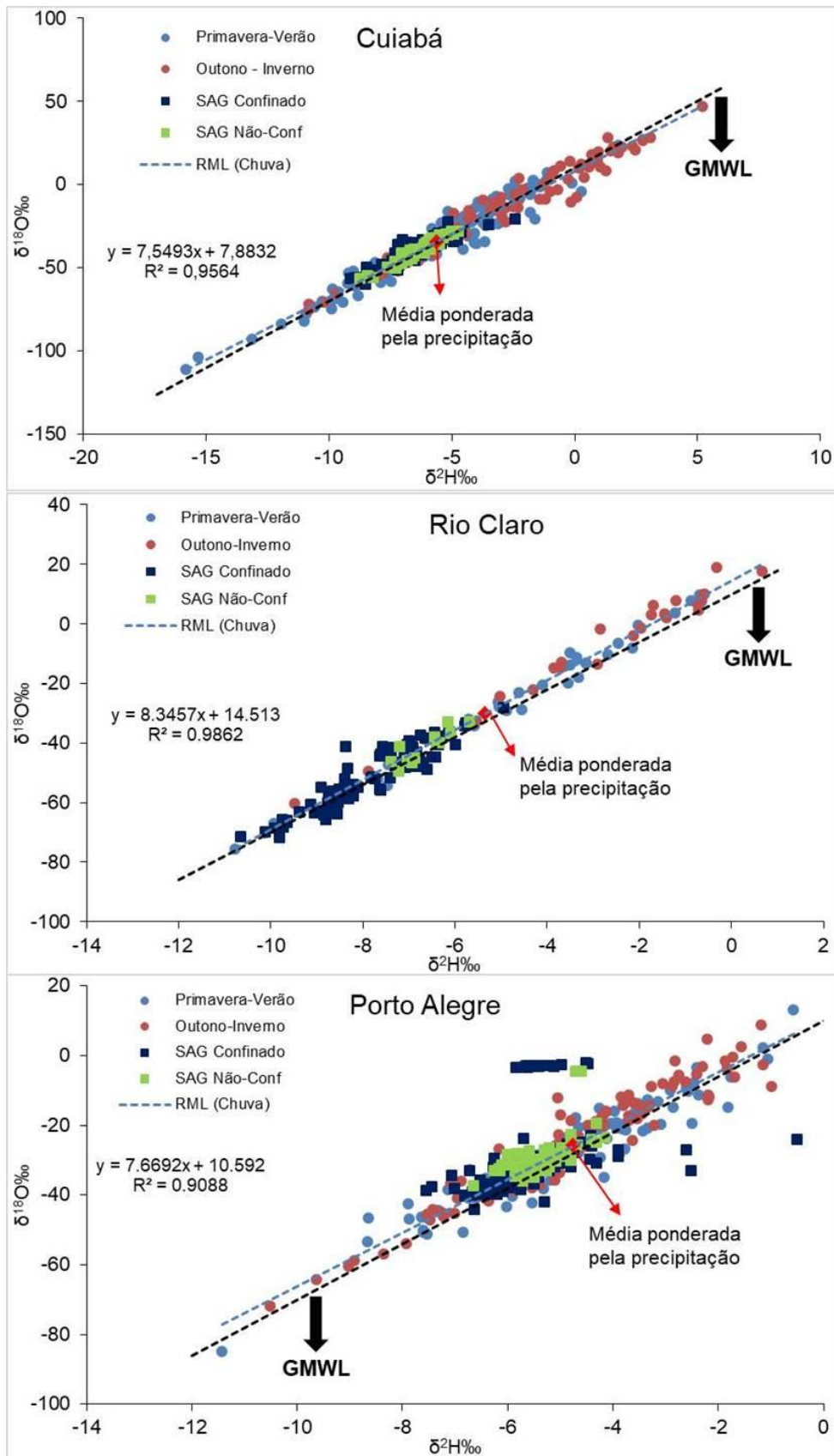


Figura 5. Correlação isotópica entre chuvas regionais e águas subterrâneas do SAG confinado e não confinado.

Isoscape de isótopos estáveis para o SAG

Desde a descoberta dos isótopos e do desenvolvimento de instrumentação capaz de mensurar pequenas diferenças de abundâncias isotópicas (Marshall e Whiteway 1985; Jensen 1991; Lis et al. 2008), se intensifica o interesse na quantificação e no entendimento da distribuição espacial e temporal da variação isotópica em sistemas naturais.

O registro isotópico fornece visões de causa, efeito e origem de processos, tais como origem e dinâmica de águas (superficial e subterrânea), movimentos humanos, ciclos de carbono entre atmosfera e vegetação, dinâmica de contaminantes atmosféricos, entre vários outros. (Martinelli et al. 1991; Farquhar et al. 1993).

Em adição a estes desenvolvimentos, destacam-se os avanços na oferta e qualidade dos bancos de dados espaciais gerados por instrumentação espacial, consorciado com avanços em sistemas de informação geográfica (Goodchild 2003).

De acordo com West et al. (2010) os mapas que refletem a variabilidade espacial das assinaturas isotópicas de materiais de interesse (em nosso caso, as águas do SAG) são denominados de *isoescape* (que remete a *isotope landscapes*). Não se trata de uma nova terminologia apenas, mas sim de um caminho metodológico para temas específicos e interdisciplinares

Os mapas que fazem parte da Figura 6 apresentam a variabilidade espacial do $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ para toda a extensão do SAG. Stradioto (2016); Gastmans et al. (2010a) e Chang et al. (2015) fornecem isoscapes para os sistemas aquífero Bauru, porção norte do SAG e aquífero Urucuia, respectivamente.

A distribuição espacial da composição isotópica da chuva em território brasileiro, especialmente na região centro-sul do Brasil, é semelhante ao observado nas águas subterrâneas de aquíferos livres por Chang et al. (2020). É possível observar a influência exercida pela ZCAS na precipitação refletindo-se na composição isotópica das águas subterrâneas, caracterizada pela existência de uma faixa com valores mais empobrecidos, tanto para chuva, como para as águas subterrâneas, que se estende do sul da Amazônia em direção a São Paulo e Paraná.

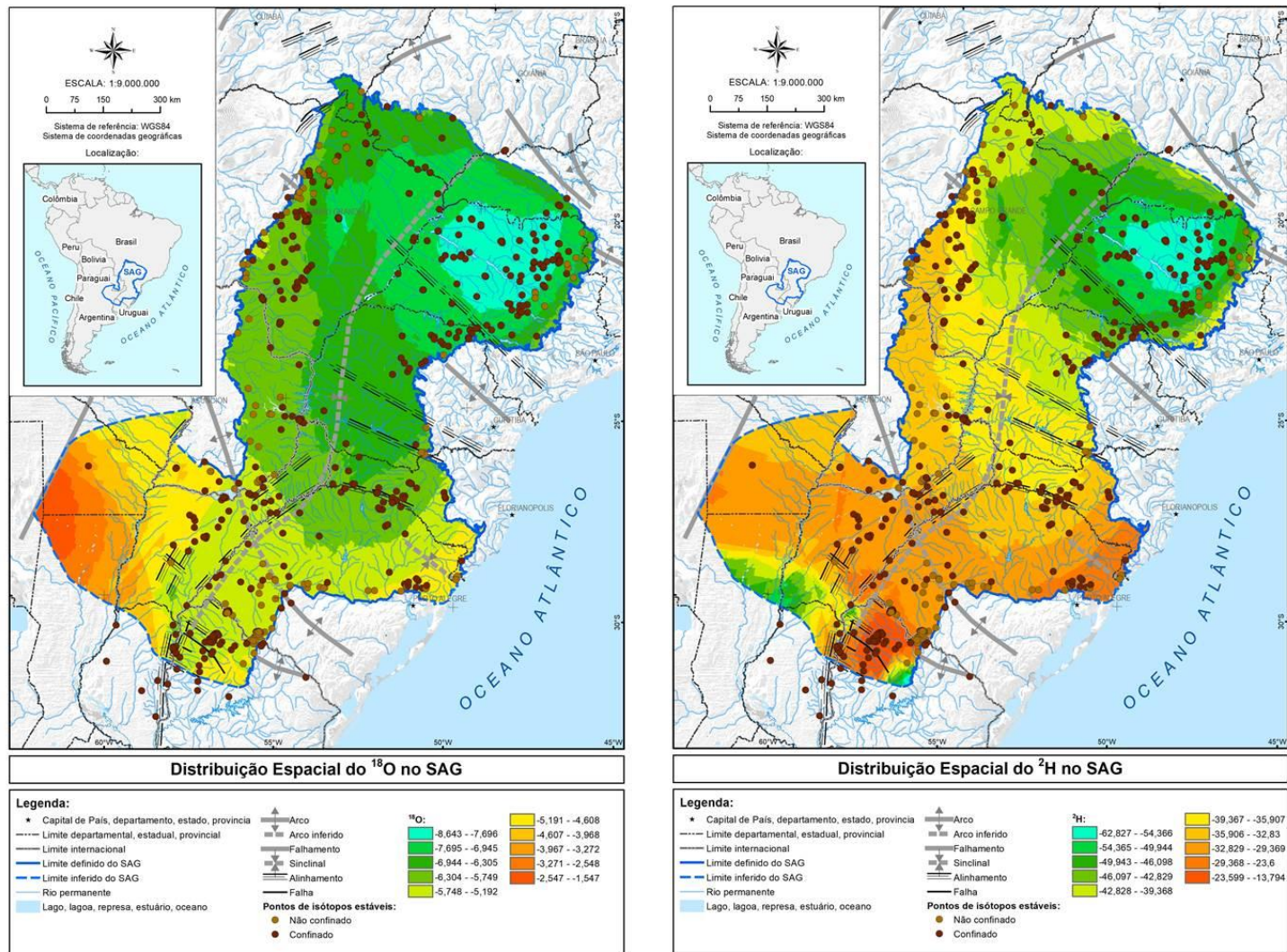


Figura 6. Variabilidade espacial do $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ na extensão regional do SAG