

APLICAÇÃO DO ISÓTOPO RADIOATIVO DE CARBONO (^{14}C) NA DETERMINAÇÃO DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA EM AQUÍFEROS

Gerson Cardoso da SILVA Jr.

Renato Cosme dos Santos PITA

Fernanda Caetano de Mattos Bastos CUNHA

Talita Azevedo da SILVA

RESUMO

O uso de isótopos em estudos hidrogeológicos constitui uma importante ferramenta na construção de modelos conceituais de funcionamento, bem como na determinação de parâmetros relacionados à recarga e ao fluxo das águas subterrâneas. O isótopo radiativo do carbono (^{14}C), também conhecido como radiocarbono, tem uma meia-vida de 5.730 anos na natureza. A datação de águas subterrâneas por radiocarbono é feita a partir da estimativa de tempo de decaimento dos isótopos de carbono durante o fluxo da água no aquífero. Como a quantidade de carbono dissolvido na água não é conservativa, outras fontes podem adicionar carbono ao sistema a partir de reações químicas, como por exemplo a dissolução de carbonatos presentes na matriz do aquífero. Dessa forma, na estimativa de idades de amostras de água subterrânea frequentemente faz-se uso de modelos de correção. Apesar das dificuldades associadas, a datação por radiocarbono é uma poderosa ferramenta no estudo de aquíferos. O relativo baixo custo das análises, aliado a uma meia-vida que cobre uma importante faixa de idades na interpretação dos processos hidrogeológicos, e a quase onipresença de carbono dissolvido nas águas subterrâneas, torna-o muito conveniente e utilizado na investigação de águas subterrâneas com tempos de residência entre 500 e 40.000 anos. Assim, este artigo traz um resumo sobre a fundamentação teórica por trás dessa técnica e suas aplicações em estudos hidrogeológicos, especialmente no Brasil, em que a aplicação do ^{14}C na determinação de tempos de residência vem ocorrendo desde a década de 1970, tendo o uso se iniciado na região Nordeste do país. Posteriormente, na década de 1980, os estudos foram estendidos aos aquíferos das regiões Sudeste e Sul. Apenas recentemente foram realizados estudos de radiocarbono nos aquíferos da região Amazônica. Alguns exemplos desse emprego são apresentados no artigo, como ilustração da utilidade desse importante marcador.

Palavras-chave: Radiocarbono; Datação de águas subterrâneas; Estudos de caso; Aquíferos brasileiros.

ABSTRACT

APPLICATION OF THE RADIOACTIVE CARBON ISOTOPE ^{14}C IN THE DETERMINATION OF RESIDENCE TIMES IN AQUIFERS. The use of isotopes in hydrogeological studies is an important tool in the design of conceptual models for aquifers, as well as in the determination of parameters related to the recharge and to groundwater flow. The radioactive carbon isotope ^{14}C , also known as radiocarbon, has a half-life of 5,730 years. The dating of groundwater using the radiocarbon method is carried out by estimating the time of radiocarbon decay during the flow of water in the aquifer. As the amount of carbon dissolved in water is not conservative, other sources can add carbon to the system through chemical reactions, such as the

dissolution of carbonates present in the aquifer matrix. Thus, when estimating the ages of groundwater samples, correction models are often used. Despite the associated difficulties, radiocarbon dating is a powerful tool in the study of aquifers. The relatively low cost of the analyses, combined with a half-life that covers an important age range in the interpretation of hydrogeological processes, and the almost omnipresence of dissolved carbon in groundwater, makes it very convenient and used in the investigation of groundwater with residence times ranging from 500 to 40,000 years. This paper provides a summary of the theoretical basis behind this technique and its applications to hydrogeological studies, especially in Brazil, where ^{14}C dating has been applied in the determination of residence times since the 1970's, starting in Northeastern Brazil. Subsequently, in the 1980's, studies were extended to aquifers located in Southeastern and Southern Brazil. Only recently have radiocarbon studies been performed in aquifers of the Amazon region. Some examples of this use are presented in this paper, as study cases of the usefulness of this important tracer.

Keywords: Radiocarbon; Groundwater dating; Case studies; Brazilian aquifers.

1 INTRODUÇÃO

A determinação da distribuição de idades ou tempo de residência médio da água subterrânea de um aquífero é de suma importância para a construção de seu modelo conceitual de funcionamento, auxiliando na determinação de características relevantes como, por exemplo, a estimativa de recarga e o fluxo de água no aquífero. É também útil para calibrar modelos de fluxo de água subterrânea e, ainda, para determinar se paleoáguas, recarregadas durante climas e tempos passados, fazem parte do sistema hídrico subterrâneo na área de estudo.

Os tempos de residência e idades da água subterrânea são estimados para coadjuvar a elaboração do modelo conceitual de funcionamento de sistemas aquíferos. Tais informações são fundamentais na gestão de recursos hídricos subterrâneos e avaliação da sustentabilidade do uso desses recursos. As águas subterrâneas vêm representando cada vez mais um recurso indispensável em todo o planeta, devido às mudanças climáticas, expansão das fronteiras agrícolas e da população. Desse modo, o conhecimento de tempos de residência dos sistemas aquíferos é vital para seu uso sustentável, considerando a dependência da sociedade global das águas subterrâneas, e os problemas de sobreexploração e contaminação que já vêm ocorrendo de forma generalizada nas últimas décadas (CLARK & FRITZ 1997, SCANLON *et al.* 2006, CURRELL *et al.* 2012, GLEESON *et al.* 2012, CARTWRIGHT *et al.* 2017).

Porém, o próprio conceito de idade (ou tempo de residência) da água subterrânea demanda esclarecimentos, pois apresenta alguns aspectos que

podem causar dificuldades no entendimento dos problemas práticos. O conceito muitas vezes adotado é o de que corresponde ao intervalo de tempo desde que a água presente em uma amostra foi recarregada no aquífero. Porém, em uma definição mais estrita, a idade da água subterrânea é o tempo decorrido desde que uma molécula de água em particular entrou no sistema aquífero e o momento em que foi datada, a partir de coleta e análise direta ou indiretamente, através de uma modelagem teórica. Já o *tempo de residência*, por sua vez, corresponde ao período decorrido entre a recarga e a descarga da água subterrânea em um sistema de fluxo do aquífero. É uma variável aleatória, cuja função de densidade de probabilidade (FDP) é determinada pela distância total de trânsito e a condutividade hidráulica do aquífero. A idade da água subterrânea corresponde à derivada da FDP do tempo de residência, aplicando-se considerações básicas de balanço de massa. A idade é, portanto, o tempo decorrido desde a recarga da água subterrânea em trânsito por um sistema de fluxo de aquífero. Esses dois conceitos estão relacionados por uma equação diferencial linear de primeira ordem (KAZEMI *et al.* 2006, LOÁICIGA 2004).

Uma amostra de água de um reservatório com fração importante de águas jovens pode indicar que o aquífero tenha uma boa renovação de suas águas. Já um resultado indicando águas mais “velhas” pode refletir um aquífero com pequena recarga e longas trajetórias de fluxo, ou uma situação em que os fenômenos de mescla sejam significativos. Uma situação em que isso pode ocorrer é a de uma amostra retirada de poços com filtros

em mais de uma camada do sistema aquífero e, portanto, com idades distintas. Ou seja, deve-se sempre interpretar os resultados à luz dos dados reais disponíveis para o sítio, pois o resultado absoluto pode representar múltiplas hipóteses conceituais (CORNATON & PERROCHET 2006, MCCALLUM *et al.* 2015, CARTWRIGHT *et al.* 2020). Por exemplo, o risco de contaminação da água subterrânea pode ser investigado utilizando a sua idade, pois esta fornece informações diretas sobre o tempo necessário para uma partícula de água, ou um traçador conservador, alcançar qualquer zona particular do sistema. O destino dos solutos nas águas subterrâneas depende do tempo decorrido desde sua entrada no sistema aquífero. Porém, reações químicas sobre esses solutos dependem do tempo de interação com o substrato mineral, gases e outras águas e da própria cinética das reações, pelo que estes fatores têm que ser levados em conta na interpretação do sistema.

No presente artigo analisou-se, em particular, a aplicação do isótopo radiativo de carbono – o radiocarbono (^{14}C) para determinação de idades regionais de aquíferos. Revisou-se a metodologia e a interpretação de dados de radiocarbono e de isótopos de carbono estáveis na avaliação de sistemas aquíferos e os problemas mais comuns nessa determinação, relacionando-se e comentando alguns exemplos específicos ao final do texto.

O ^{14}C é basicamente um isótopo de origem cósmica, formado principalmente a partir da interação de raios cósmicos com gases atmosféricos e em seguida incorporado à atmosfera (principalmente sob forma de dióxido de carbono, e metano). O carbono inorgânico dissolvido (CID) está presente nas águas subterrâneas em concentrações variadas, por vezes bastante elevadas. A presença do carbono dissolvido levou à popularização do uso do radiocarbono para estimar os tempos de residência das águas subterrâneas em aquíferos regionais.

As técnicas têm evoluído bastante nos últimos anos, desde estudos mais antigos que utilizaram a contagem por cintilação líquida e precipitação de BaCO_3 , seguida com a síntese de benzeno até, mais recentemente, a espectrometria de massa com aceleradores (AMS). O desenvolvimento da técnica AMS permitiu determinações mais precisas (com erros de $\pm 1\%$) de razões de carbono $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ com amostras de pequeno volume (alguns mL), o que facilitou muito o trabalho de coleta e envio (AGGARWAL *et al.* 2014, CARTWRIGHT *et al.* 2020). O maior número de

laboratórios contribuiu para baratear custos e simplificar as análises. Embora a datação por ^{14}C em hidrogeologia seja difícil, se realizada cuidadosamente e principalmente se interpretada em conjunto com outros isótopos ambientais, os resultados são muito bons. É certo que há muitas reações hidrogeoquímicas e processos físicos que podem alterar o conteúdo de ^{14}C , mas para água doce subterrânea é possível determinar e delimitar tais processos e levá-los em conta durante a interpretação de resultados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DA APLICAÇÃO DO TRAÇADOR

O carbono-14 (^{14}C) é um isótopo instável que possui uma meia vida de 5.730 anos na natureza. Assim, é adequado para datar águas que tenham aproximadamente entre 500 e 40.000 anos de tempo de residência. A concentração de ^{14}C é medida através da detecção de radiação β^- , emitida durante o seu processo de decaimento (LIBBY 1952).

O ^{14}C presente no meio ambiente é produzido na alta atmosfera, pela interação de nêutrons da radiação cósmica com o nitrogênio do ar. Essa produção é considerada constante ao longo do tempo, embora possa sofrer variações devido ao campo magnético terrestre que, junto da atmosfera, atenua até 90% da radiação cósmica incidente. No entanto, as variações no campo magnético terrestre podem modificar a quantidade de ^{14}C produzido na alta atmosfera, já que a atmosfera e o campo magnético terrestre atenuam em mais de 90% a radiação cósmica incidente (CLARK & FRITZ 1997).

O princípio assumido para a datação da água subterrânea por ^{14}C é de que, no momento da recarga, a taxa de ^{14}C presente na água está em equilíbrio com a atmosfera. Quando a água passa a fluir no subsolo e perde o contato com a atmosfera, é possível medir o decaimento do radioisótopo em relação a essa condição de equilíbrio, permitindo então realizar a datação de acordo com a equação 1, a seguir.

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

Onde:

A = Atividade de ^{14}C no material a ser datado

A_0 = Atividade de ^{14}C no equilíbrio com a atmosfera (recarga)

λ = Constante de decaimento radioativo (aproximadamente $0,693/t_{1/2}$, onde $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida do radioisótopo)

t = tempo decorrido de decaimento

Dessa forma, a idade absoluta da amostra (t) é dada pela equação 2:

$$t \text{ (anos)} = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A} = 8033 \ln \frac{A_0}{A} \quad (2)$$

Na equação de determinação da idade absoluta, para o ^{14}C , o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) foi determinado inicialmente como sendo de 5.568 anos, conhecido como “meia vida de Libby” (LIBBY 1952). No entanto, posteriormente, foi determinado em laboratório que a meia vida real do radioisótopo ^{14}C equivale na verdade a 5.730 anos (GODWIN 1962). Mesmo depois dessa descoberta, em muitos trabalhos decidiu-se adotar a meia vida de Libby, a fim de permitir a comparação com idades obtidas anteriormente (IAEA-UNESCO 2000). Por isso, as idades obtidas com a meia vida de Libby são conhecidas como idades convencionais (FEITOSA *et al.* 2008).

A água superficial, em contato com a atmosfera, e a água presente nas camadas mais rasas do solo, onde o conteúdo de CO_2 produzido pelas plantas é alto, são consideradas em equilíbrio com a atmosfera e o ^{14}C presente nelas é denominado como Carbono Moderno. Assim, na prática, a atividade específica da amostra (A) em relação à atividade da atmosfera (A_0) é expressa em termos de Porcentagem de Carbono Moderno (pcm). Portanto, a atividade de 100 pcm corresponde teoricamente ao equilíbrio com a atmosfera. Essa unidade, como padrão, leva em conta a atividade da atmosfera em 1950, devido aos testes nucleares que poluíram a atmosfera com trítio (^3H) e carbono-14 (^{14}C) entre 1952 e 1963 (STUIVER & POLACH 1977). Para datar águas com idades desde esse período até o presente, o método do trítio é o mais recomendado. No entanto, este pico de atividade de ^{14}C causado pela atividade antrópica ainda pode ser utilizado de forma qualitativa como marcador da presença de águas bastante recentes.

Durante a evolução da água subterrânea nos aquíferos, outras fontes podem adicionar carbono ao sistema através de reações químicas, com destaque para a dissolução de carbonatos, possivelmente presentes na matriz aquífera. Esses carbonatos, por serem formados há muito tempo, geralmente não possuem ^{14}C em sua composição e isto causa um efeito de diluição do teor de ^{14}C da água, fazendo a datação absoluta tornar-se mais antiga do que deveria ser. Assim, na construção de um modelo hidrogeológico conceitual, os valores de datação por ^{14}C não corrigidos (idades convencionais) devem ser tomados como idades máximas. Dessa for-

ma, é possível utilizar um modelo relativo de idades, baseado na comparação de idades não corrigidas, obtendo-se amostras em diversos locais de um mesmo aquífero ou de aquíferos diferentes (BETA ANALYTIC 2021).

Portanto, devido às reações químicas que podem ocorrer no aquífero, frequentemente algum modelo de correção precisa ser aplicado para a obtenção da idade mais apropriada da amostra. Normalmente, define-se um fator de correção (q) que é inserido na equação (1) da seguinte forma (Equação 3):

$$A = q A_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

Entre os vários modelos de correção já desenvolvidos, o mais utilizado, e atualmente considerado o mais assertivo, é o modelo isotópico proposto por PEARSON (1965) e PEARSON & HANSHAW (1970). Esse modelo utiliza a razão isotópica do isótopo ^{13}C em relação ao ^{12}C ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$). A razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra é comparada ao atual padrão internacional VPDB, sendo expressa como $\delta^{13}\text{C}$ em partes por mil (‰) (STENSTRÖM *et al.* 2011).

A diferença entre a razão $\delta^{13}\text{C}$ observada na água em equilíbrio com o solo e a dos minerais carbonáticos pode ser usada como um traçador confiável para medir a diluição de ^{14}C causada pela dissolução de carbonatos do aquífero. A razão $\delta^{13}\text{C}$ da amostra tende a sofrer enriquecimento isotópico, em relação ao teor em equilíbrio com o solo, pois nas rochas carbonáticas esse valor é próximo de 0‰, que é o padrão adotado (IAEA-UNESCO 2000).

Dessa forma, a atividade inicial de ^{14}C (A_0) é substituída na equação 2 pela atividade corrigida para o efeito da diluição isotópica (A_0 ou $A_{0 \text{ Pearson}}$), que pode ser determinada, segundo IAEA (2013), conforme a equação 4, a seguir.

$$A_{0 \text{ Pearson}} = \frac{(A_g - A_c) (\delta_T - \delta_c)}{(\delta_g - \delta_c)} + A_c \quad (4)$$

Onde:

A = Atividade de ^{14}C em pcm;

δ = razão $\delta^{13}\text{C}$;

T = Carbono Inorgânico Dissolvido Total (amostra);

g = gás CO_2 do solo;

c = minerais carbonáticos.

Para o modelo de correção isotópico, podem ser utilizados valores reais medidos em campo ou valores teóricos, na ausência de evidências de cam-

po ou incertezas no modelo conceitual. Os valores teóricos registrados na literatura e normalmente utilizados são os seguintes:

- Em torno de 100 pcm para a atividade do gás CO_2 do solo (A_g) e próximos de 0 pcm para a atividade dos carbonatos (A_c), pois estes já tiveram decaimento total do ^{14}C (CLARK 2015).

- O valor de $\delta^{13}\text{C}$ no gás CO_2 do solo (δ_g) depende do ciclo de assimilação do carbono nas plantas, que pode ser do tipo C3, C4 ou menos comumente do tipo CAM. Segundo a IAEA (2013), em vegetação do tipo C3, que corresponde à maioria da vegetação de clima moderado ou tropical, normalmente considera-se $\delta^{13}\text{C} = -23\text{‰}$ (podendo variar geralmente de -22‰ a -25‰). Plantas C4 produzem valores de $\delta^{13}\text{C}$ geralmente entre -10‰ e -16‰ . As plantas com este ciclo são representadas principalmente por grãos e gramíneas como milho, soja, cana-de-açúcar. Um terceiro tipo de metabolismo denominado CAM (*Crassulacean Acid Metabolism*) produz uma grande variedade de valores, sendo o mais comum em torno de -17‰ (DEINES 1980).

- O valor de $\delta^{13}\text{C}$ nas rochas carbonáticas (δ_c) varia entre -4‰ e 4‰ , mas normalmente é considerado igual a 0‰ , pela semelhança ao padrão VPDB, que representa um calcário de origem marinha (IAEA 2013, CLARK 2015).

Outra forma de correção utilizada é realizada a partir do balanço de massas. Analisa-se o conteúdo de íons bicarbonato em relação ao carbono inor-

gânico dissolvido (CID) total na água de recarga e na amostra analisada, a fim de separar aquele que tem origem na dissolução de CO_2 do solo, do que tem origem na dissolução de carbonatos (CLARK & FRITZ 1997). O fator de correção é calculado a partir da equação 5 a seguir.

$$q = \frac{m\text{CID}_{\text{recarga}}}{m\text{CID}_{\text{final}}} \quad (5)$$

Onde:

$m\text{CID}_{\text{recarga}}$ é o conteúdo de ^{14}C ativo, proveniente da dissolução de CO_2 do solo durante a recarga (em mol/L). Pode ser medido diretamente, se possível, mas pode também ser calculado e depende das condições de pH e pressão parcial de CO_2 no ambiente de recarga.

$m\text{CID}_{\text{final}}$ é o conteúdo total medido na amostra (em mol/L), representando o ^{14}C ativo e ^{14}C inativo. É melhor representado pela alcalinidade total medida em campo, durante a amostragem.

Este modelo é aplicável a ambientes geoquímicos simples, onde nenhum carbonato foi perdido na água subterrânea, assumindo um sistema fechado com relação ao CO_2 do solo, durante a dissolução de carbonatos. Porém, na maioria dos casos, as reações químicas começam já na zona não saturada, em condições de sistema aberto (CLARK & FRITZ 1997). Na figura 1 é ilustrado o processo do fracionamento do ^{14}C e do ^{13}C , bem como o princípio da datação pelo carbono-14.

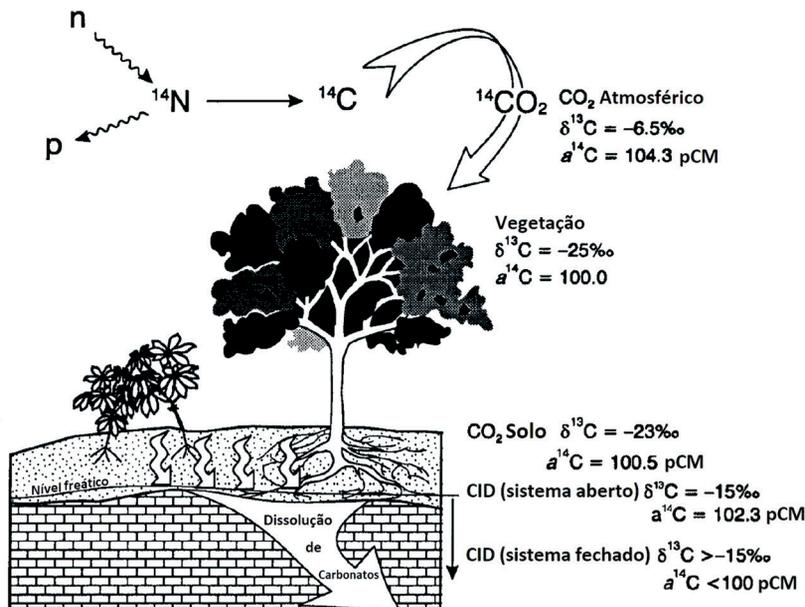


FIGURA 1 – Processo de fracionamento do ^{14}C e ^{13}C ao longo do ciclo hidrológico e sua utilização na datação por carbono-14 (Adaptado de CLARK & FRITZ 1997).

Outros modelos de correção, como os propostos por FONTES & GARNIER (1979) e MALOSZEWSKI & ZUBER (1991), levam em conta outras variáveis como reações de difusão e de troca iônica. O modelo de FONTES & GARNIER (1979) utiliza a concentração dos cátions para determinar a concentração de ^{14}C antigo da rocha e o balanço de massa isotópica para separar o ^{14}C que foi trocado no solo, na presença de CO_2 , do que foi trocado na matriz carbonática. Assim, o carbonato total derivado da matriz é dado por:

$$mCID_{\text{carbonatos}} = mCa^{2+} + mMg^{2+} - mSO_4^{2-} + \frac{1}{2}(mNa^+ + mK^+ - Cl^-) \quad (6)$$

Esta equação representa a dissolução de carbonatos baseada em Ca e Mg, corrigida pela dissolução de evaporitos (mSO_4^{2-}) e troca iônica. Esse conteúdo de carbono dissolvido (CID) é então dividido em componentes que foram trocados com o CO_2 do solo (^{14}C ativo) em um sistema aberto e que foram trocados com o carbonato da matriz (^{14}C inativo) em condições de sistema fechado. A fração do CID trocada com a presença de CO_2 em um sistema aberto é calculada pelo seguinte balanço de massa:

$$mDIC_{\text{CO}_2} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{med}} \cdot mDIC_{\text{med}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} \cdot mDIC_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{solo}} \cdot (mDIC_{\text{med}} - mDIC_{\text{carb}})}{\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}} - \varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}} \quad (7)$$

Onde:

$\delta^{13}\text{C}_{\text{med}}$ = $\delta^{13}\text{C}$ medido na amostra;

$mCID_{\text{med}}$ = conteúdo de carbono dissolvido total medido na amostra (em mol/L);

$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ = $\delta^{13}\text{C}$ nos carbonatos da rocha;

$mCID_{\text{carb}}$ = conteúdo de carbonato total derivado das rochas;

$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ = $\delta^{13}\text{C}$ no solo durante a recarga;

$\varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$ = fator de enriquecimento de ^{13}C entre os carbonatos (calcita) e o gás CO_2 do solo (equivale a cerca de 10,4‰ a 25°C, segundo CLARK & FRITZ 1997).

Nessa equação, o valor para $mCID_{\text{CO}_2}$ (mols de CID derivados da matriz trocados na presença de CO_2 do solo) pode ser negativo. Isso indica que a troca isotópica entre o CID e a matriz é o processo de troca dominante. Assim, o fator de diluição, segundo o modelo de FONTES & GARNIER (1979), é definido como (Equação 8):

$$q_{F-G} = \frac{mCID_{\text{medido}} - mCID_{\text{carb}} + mCID_{\text{CO}_2}}{mCID_{\text{medido}}} \quad (8)$$

Onde:

$mCID_{\text{medido}}$ = conteúdo de carbono dissolvido na amostra (em mol/L);

$mCID_{\text{carb}}$ = fração de carbono proveniente da rocha em sistema fechado (em mol/L);

$mCID_{\text{CO}_2}$ = fração de carbono proveniente da matriz trocada na presença de CO_2 do solo (em mol/L).

Outros processos como redução de sulfatos, incorporação de CO_2 geogênico e metanogênese também podem adicionar carbono antigo (^{14}C inativo) à água subterrânea, em ambientes hidrogeológicos específicos. Nesses casos, são necessários modelos mais sofisticados e complexos para realizar a correção da idade de ^{14}C . Dessa forma, o melhor modelo de correção a ser aplicado varia de acordo com as características do aquífero e deve ser avaliado caso a caso (CLARK 2015).

Após a correção da idade, devido ao efeito de diluição causado pela dissolução de carbonatos antigos no aquífero, a idade deve ser então calibrada, para obter a idade real da amostra. Isto se dá porque a atividade de ^{14}C na atmosfera variou ao longo dos anos devido, principalmente, a mudanças no campo magnético terrestre. As evidências sugerem que a atividade do ^{14}C atmosférico variou, no mínimo, entre 97 e 140 pcm, sem contar o efeito antropogênico, no século passado (Figura 2). A queima de combustíveis fósseis adicionou ^{14}C fóssil na atmosfera, diluindo em 25% a atividade de ^{14}C , enquanto as bombas nucleares adicionaram ^{14}C (IAEA-UNESCO 2000). Quando se utiliza simplesmente o valor de 100 pcm como atividade inicial (A_0) em todos os casos, o valor obtido representa anos de radiocarbono (ry) e não pode ser tomado diretamente como anos do calendário normal.

Pelo exposto, é preciso calibrar a idade convencional de ^{14}C para obtenção da idade absoluta. A reconstituição da atividade de ^{14}C na atmosfera é realizada a partir de dados obtidos em análises de anéis de troncos de árvores, testemunhos de gelo, corais, etc. (BARD *et al.* 1998, REIMER *et al.* 2020, HOGG *et al.* 2020). Aplicando-se a curva de calibração obtida com estes dados, as idades de ^{14}C podem ser traduzidas em idades reais (Figura 3). Existem *softwares* que possuem estes bancos de dados e realizam a calibração de forma simples, como por exemplo, o programa *Calib Radiocarbon Calibration* (STUIVER *et al.* 2020). Assim, a partir da idade convencional (corrigida ou não), é possível calibrar a idade de ^{14}C obtida para obter o valor em anos do calendário. Outro programa muito utilizado é o NETPATH (PLUMMER *et al.* 1994). Trata-se de um código desenvolvido pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS); utiliza o

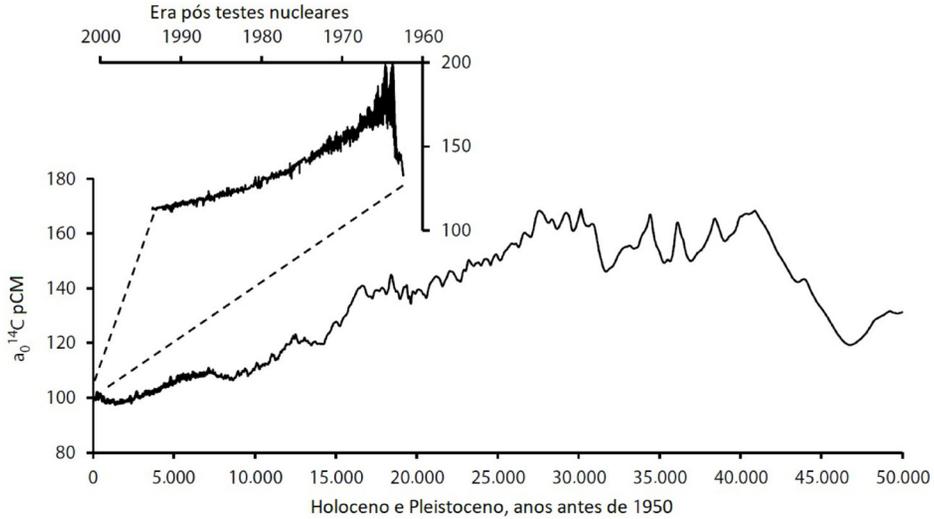


FIGURA 2 – Variação da atividade de ^{14}C na atmosfera ao longo do passado geológico com dados de anéis de tronco de árvores e corais marinhos (Adaptado de CLARK 2015 com dados de BAYARI 2002).

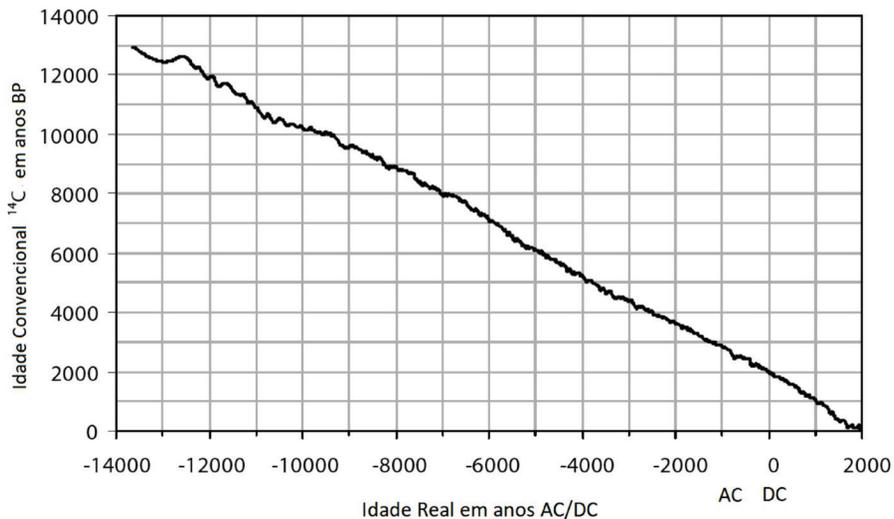


FIGURA 3 – Curva de calibração utilizada para correção da idade obtida pelo método de ^{14}C (Adaptado de IAEA-UNESCO 2000).

balanço de massas, químico e isotópico para determinar a idade da água subterrânea através de um determinado caminho de fluxo (CLARK & FRITZ 1997).

3 APLICAÇÕES EM ESTUDOS HIDROGEOLÓGICOS: LIMITAÇÕES E VANTAGENS DO TRAÇADOR

Willard Frank Libby venceu o prêmio Nobel de 1960 por seu método na utilização de ^{14}C para determinação de idades em arqueologia, geologia,

geofísica e outros ramos da ciência (<https://www.nobelprize.org>). Os primeiros estudos de Libby utilizando o radiocarbono são de meados da década de 1940 (LIBBY 1946, ARNOLD & LIBBY 1949), no entanto, segundo KAZEMI *et al.* (2006), as aplicações em estudos de hidrogeologia surgiram quase uma década depois. DEEVEY *et al.* (1954) identificaram reduções nas concentrações de radiocarbono do material de lagos causadas pela interação com carbonatos antigos, quando estes ocorriam nas bacias de drenagem. Posteriormente, MUENNICH (1957) realizou as primeiras afe-

rições do conteúdo de ^{14}C em amostras de águas subterrâneas, seguido por BRINKMANN *et al.* (1959). De acordo com KAZEMI *et al.* (2006), embora MUENNICH (1957) tenha sido o primeiro a medir a atividade de ^{14}C dissolvido na água, o trabalho de BRINKMANN *et al.* (1959), publicado sobre as águas subterrâneas de planícies de degelo da Alemanha é, muito provavelmente, o primeiro a aplicar o método para datação das águas subterrâneas.

Esses trabalhos foram pioneiros e mostraram que a relação entre o decréscimo das atividades de ^{14}C com a distância do fluxo poderia ser atribuída ao decaimento radioativo. No entanto, como a datação por radiocarbono é feita medindo-se a perda do radionuclídeo parental em uma amostra (CLARK & FRITZ 1997), é necessário que dois valores sejam conhecidos: as concentrações inicial e final de ^{14}C , se o decaimento radioativo fosse o único processo influenciando a concentração desse isótopo. No entanto, o conteúdo de CID, incluindo todas as suas diferentes formas isotópicas, não é conservativo. Existem diversos processos físicos e químicos que alteram as concentrações de ^{14}C durante a recarga e o fluxo nos aquíferos, dificultando a estimativa de idades e tempos de residência das águas.

Considerando todos esses processos e as dificuldades a eles associadas, discutidas em parte no item anterior, é natural que a aplicação de modelos teóricos na determinação de idades absolutas e tempos de residência apresentem restrições. Outra forma de se obter dados e informações hidrogeológicas relevantes com a utilização das técnicas de radiocarbono é pelo uso de idades e tempos de trânsito relativos. Por exemplo, ao calcularmos o tempo de trânsito da água entre dois pontos da zona saturada, eliminamos as complexidades e incertezas associadas aos processos da zona insaturada (ZHU & MURPHY 2005). Não obstante, o uso dessa abordagem traz suas próprias complicações, uma vez que é necessário um bom conhecimento das direções de fluxo e o acesso a, ao menos, dois poços ao longo de uma mesma linha de fluxo (SILVEIRA & USUNOFF 2009). Como a dinâmica e hidráulica dos fluxos em meios subterrâneos são, em geral, complexas e muitos estudos dependem de poços de monitoramento ou produção já existentes, é comum que apenas um poço esteja disponível ou que as direções de fluxo não sejam bem delimitadas.

Conforme comentado na introdução do presente texto, a mistura de águas é um fator im-

portante a se considerar quando tratamos da idade e tempo de residência da água subterrânea. Para fornecer uma visão mais realista na datação de amostras, alguns autores sugerem o uso de modelos matemáticos *black box* ou de diferentes traçadores para estimar esses efeitos. Em seu trabalho seminal, MALOSZEWSKI (2000) reúne conceitos básicos na aplicação de modelos matemáticos para estimativa de mistura de idades em águas subterrâneas e exemplifica algumas aplicações.

Apesar das dificuldades naturalmente associadas à datação por radiocarbono de águas subterrâneas, existem algumas vantagens relacionadas ao método que justificam sua utilização em diferentes estudos. Técnicas de datação por ^{14}C vêm sendo utilizadas por mais de 7 décadas em diferentes áreas da ciência e, como resultado, os métodos de coleta e análise são mais acessíveis se comparados a outros isótopos. Além disso, como consequência do movimento, em geral, muito lento do fluxo nos meios subterrâneos, as águas de diversos aquíferos grandes e/ou profundos têm idades variando entre milhares a dezenas de milhares de anos. O ^{14}C por apresentar meia vida de aproximadamente 5.730 anos é um traçador ideal para essa escala temporal. No mais, a onipresença do carbono em águas subterrâneas permite medidas na maioria das áreas de estudo.

Embora o uso do ^{14}C para estudar os tempos de residência das águas subterrâneas esteja fadado a simplificações por vezes excessivas, se usado com cautela, pode ser uma ferramenta importante e poderosa na caracterização de sistemas aquíferos e um grande trunfo no desenvolvimento de modelos numéricos e conceituais. Os tempos de residência do ^{14}C podem ajudar a determinar as taxas de fluxo e recarga de águas subterrâneas, calibrar modelos de fluxo e identificar a possível mineração de paleoáguas (CLARK & FRITZ 1997; KALIN 2000; CLARK 2015; CARTWRIGHT *et al.* 2017, 2020).

Geralmente, em aquíferos não confinados, como resultado da recarga difusiva, ocorre uma diminuição do ^{14}C com a profundidade, permitindo estimativas dos fluxos verticais e das taxas de recarga. Por outro lado, em aquíferos confinados, os conteúdos de ^{14}C estão inversamente relacionados à distância da área de recarga, possibilitando estimativas de velocidades de fluxo horizontais e tempos de recarga, conforme ilustrado na figura 4 (SILVEIRA & USUNOFF 2009). Embora existam várias suposições e aproximações (como propriedades do aquífero homogêneas e estado estacioná-

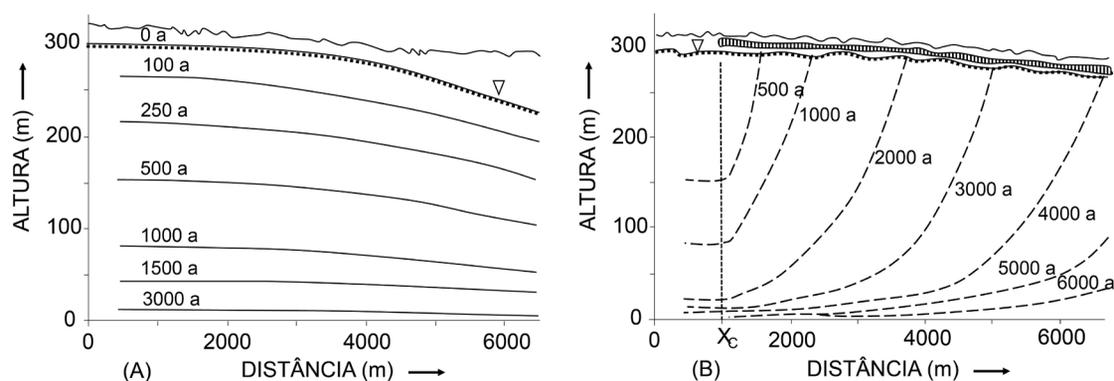


FIGURA 4 – Linhas de tempo de residência constante de um aquífero livre (A) e um aquífero parcialmente confinado (B). Calculado usando a Lei de Darcy combinada com uma equação de continuidade. Recarga uniforme de 100 mmy⁻¹ (no caso B, a recarga ocorre de 0 a X_c) e porosidade efetiva de 25% (Adaptado de SILVEIRA & USUNOFF 2009).

rio), o método pode estimar, ao menos, uma ordem de magnitude para esses parâmetros.

Um bom exemplo da aplicação de ¹⁴C para estimar as velocidades de fluxo horizontal pode ser encontrado em LOVE *et al.* (1994). No referido estudo, dados de ¹⁴C foram usados para estimar as velocidades de fluxo horizontal da porção ocidental de um aquífero confinado na Bacia de Murray, sudeste da Austrália. A porção oeste do aquífero confinado mostra valores estáveis de ¹³C e a presença de carbonato na matriz dos aquíferos é baixa, indicando que os efeitos da troca isotópica ao longo do caminho do fluxo são mínimos. Além disso, os maiores valores de carga hidráulica em comparação com o aquífero superior não confinado sugerem que não ocorrem vazamentos para o aquífero confinado. Em consequência das condições favoráveis, foi possível aos autores atribuírem um erro de $\pm 20\%$ à velocidade calculada usando o ¹⁴C.

Um exemplo da aplicação do radiocarbono para estimativa de taxas de recarga pode ser encontrada em HAGEDORN (2015). Os métodos de balanço hídrico, mais comumente empregados para calcular a recarga, podem ser especialmente problemáticos quando aplicados a regiões áridas remotas (HAGEDORN 2015, CARTWRIGHT *et al.* 2020). HAGEDORN (2015) ao estudar um aquífero carbonático profundo, localizado numa porção árida dos EUA, usou dados de ¹⁴C juntamente com outros dados geoquímicos, como séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$, para quantificar a recarga da água subterrânea e as taxas de troca de água subterrânea entre diferentes bacias hidrográficas. De acordo com o autor, a aplicação de um método de quantificação de recarga baseado na distribuição vertical da ida-

de da água subterrânea e a correlação entre a idade aparente da água subterrânea e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ para acessar o fluxo entre as bacias forneceram informações valiosas na exploração sustentável de longo prazo das águas subterrâneas. Além disso, também foram obtidas informações sobre os parâmetros hidrogeológicos do aquífero, como a condutividade hidráulica e o tempo de residência da água subterrânea.

As taxas de recarga podem ser estimadas através de técnicas diretas de medição de parâmetros, como taxa de infiltração e umidade do solo. Por exemplo, as taxas de infiltração podem ser estimadas usando lisímetros instalados no campo e/ou usando a Equação de Richards ou Lei de Darcy, considerando as propriedades hidráulicas dos solos e seus teores de umidade (CARTWRIGHT *et al.* 2017). Embora essas técnicas sejam importantes para entender as taxas de recarga recentes e as propriedades dos aquíferos locais, elas sofrem grande influência dos regimes hidrológicos mais recentes e das variações locais dos aquíferos. Métodos isotópicos, como o radiocarbono, registram informações sobre toda a história do aquífero ao longo de alguns milhares de anos. Dessa forma, permitem a estimativa da recarga média em grandes escalas de tempo, bem como as variações das taxas de recarga de longo prazo em grandes áreas de sistemas aquíferos. Esses são parâmetros importantes para a compreensão do comportamento dos sistemas aquíferos regionais e os impactos das mudanças recentes no clima e/ou uso do solo (CARTWRIGHT *et al.* 2017).

Medições de radiocarbono também têm sido usadas para avaliar a resposta das águas subterrâ-

neas à exploração intensiva. Um exemplo é um estudo publicado por SU *et al.* (2018), onde os dados isotópicos de vários anos (1985-2014) de onze locais de poços na Planície do Norte da China foram analisados. De acordo com os autores, os dados da série temporal da atividade do ^{14}C mostraram um aumento da idade da água subterrânea, indicando que uma parte maior de águas mais antigas foi explorada ao longo do tempo, podendo indicar que a água subterrânea do aquífero profundo está sendo minerada.

4 ESTUDOS REALIZADOS NO BRASIL

A aplicação do carbono-14 na determinação de tempos de residência vem ocorrendo desde a década de 70 no Brasil (SILVEIRA & SILVA JR. 2002, SANTIAGO *et al.* 2008). Os estudos iniciais ocorreram na região nordeste do país, impulsionados pela seca e salinização das águas subterrâneas dessa região. Somente em 1980, o carbono-14 começa a ser empregado nos estudos dos aquíferos da região Sudeste e posteriormente na região Sul, mais especificamente, nos aquíferos do Sistema Guarani (SILVEIRA & SILVA JR. 2002). Na atualidade, são as regiões Sul e Sudeste que concentram grande parte dos estudos com este isótopo. Já os aquíferos da região Amazônica, uma das áreas de maior interesse mundial, somente em estudos recentes foram realizadas as primeiras datações com carbono-14 (PITA *et al.* 2018, AZEVEDO DA SILVA *et al.* 2020).

Os primeiros estudos com ^{14}C registrados no país buscavam esclarecer as hipóteses de salinização e as idades das águas subterrâneas armazenadas no embasamento cristalino, localizado no polígono da seca no nordeste brasileiro (GEYH & KREYSING 1973, SALATI *et al.* 1979). Até então inédito no Brasil, o uso desse método foi associado ao estudo hidroquímico e também à utilização de isótopos ambientais (^3H , $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$).

Na região Nordeste, destacam-se ainda os estudos realizados por FRISCHKORN *et al.* (1989), SANTIAGO *et al.* (1990) e SILVA *et al.* (1996). FRISCHKORN *et al.* (1989) dataram uma série de poços construídos em terrenos cristalinos no Ceará. O carbono-14 foi analisado juntamente com outros isótopos ambientais para verificar o impacto de um longo período de seca nos aquíferos em questão. Os resultados apontaram para a ocorrência de águas com curtos tempos de residência, mas que são pouco impactadas pelos períodos de seca nos aquíferos, tendo em vista que os mes-

mos são rapidamente abastecidos por chuvas de tempestade. Ainda no Ceará, na região do Cariri, área abastecida por água subterrânea, SANTIAGO *et al.* (1990) também utilizaram a datação por carbono-14 para estimar tempos de residência. Nesse estudo a aplicação do método contribuiu para uma melhor caracterização do sistema hidrogeológico e com isso o entendimento dos processos de recarga. A datação por carbono-14 foi aplicada juntamente com o trítio para a verificação dos resultados.

Já nos municípios de Crato e Juazeiro do Norte, a análise do ^{14}C juntamente com dados de condutividade elétrica permitiu a caracterização das águas oriundas de aluviões e de depósitos mais profundos (SILVA *et al.* 1996, SILVEIRA & SILVA JR. 2002). Os aquíferos aluvionares apresentaram correlação positiva entre o conteúdo de ^{14}C e a condutividade elétrica (Figura 5), que estava associada às altas concentrações de ^{14}C em águas modernas e a presença elevada de sais provenientes da lavagem de aerossóis do ar e do solo pela chuva e pelo escoamento (SILVA *et al.* 1996). No caso das águas armazenadas em aquíferos profundos (Rio Batateiras e Missão Velha), a correlação entre ^{14}C e condutividade elétrica foi negativa (Figura 5), em razão dos baixos conteúdos de ^{14}C associados à ocorrência de águas mais antigas, e da elevada concentração de sais, como produto da reação entre água e rocha, que tende a ser mais elevada em águas com tempos de residência maiores (SILVA *et al.* 1996).

No estado do Piauí foi desenvolvido um importante estudo paleoclimático com a utilização de idades de ^{14}C em conjunto com medidas de gases nobres dissolvidos (Ne, Ar, Kr e Xe) (STUTE *et al.* 1995). O estudo foi realizado nos aquíferos confinados Serra Grande e Cabeças. Os referidos autores caracterizaram a temperatura ambiental em determinado período no passado, utilizando as idades de ^{14}C associadas com temperaturas de recarga obtidas a partir de medidas de gases nobres. Amostras com idade de ^{14}C menor que 10.400 anos apresentaram temperaturas médias de recarga de $29,6 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Já amostras de água com idade de ^{14}C variando entre 6.900 e mais de 35.000 anos apresentaram temperaturas médias de $24,2 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Dessa forma, a temperatura das amostras de idade Holocênica (menor que 10.000 anos) está em concordância com a temperatura média atual na região ($29,1 \pm 1,2^\circ\text{C}$), obtida com base em medidas de temperatura da água subterrânea rasa e do ar. A temperatura média anual do ambiente no período de aproximadamente 35 ka a 10 ka antes do presen-

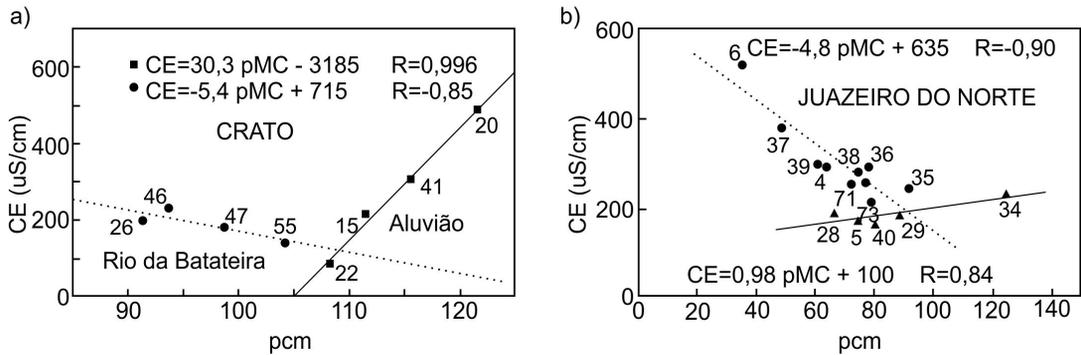


FIGURA 5 – Condutividade elétrica (CE) em função da porcentagem de carbono moderno (pcm) de poços nos municípios de (a) Crato e (b) Juazeiro do Norte (Extraído de SILVA *et al.* 1996).

te (A.P.) foi de $5,4 \pm 0,6^\circ\text{C}$ mais baixa que durante o período Holoceno. Essa é mais uma das possíveis aplicações da técnica de datação por carbono-14 para os estudos ambientais.

Na capital de Pernambuco, Recife, os aquíferos costeiros vêm sofrendo com a pressão hídrica resultante da crescente demanda por água subterrânea (CHATTON *et al.* 2016). CHATTON *et al.* (2016) estudaram os aquíferos da região para compreender os possíveis processos que poderiam afetar os fluxos da água subterrânea e os tempos de residência dos aquíferos profundos. Foram utilizados diferentes isótopos no estudo, entre eles, o ^{14}C . Ao todo foram calculadas as atividades de ^{14}C de 13 amostras dos aquíferos Cabo e Beberibe. Segundo os autores, os tempos de residência estimados variam de 2.000 a 16.500 anos para esses aquíferos. Posteriormente, BERTRAND *et al.* (2017) combinaram as datações de ^{14}C das paleoáguas da região com dados de oxigênio-18 e deutério a fim de colaborar com estudos paleoclimáticos do Holoceno na região. Segundo os autores o estudo isotópico de paleoáguas em aquíferos costeiros profundos pode ser uma ferramenta útil na construção de modelos paleoclimáticos e paleoecológicos.

Mais recentemente, na região de Petrolina, estado de Pernambuco, foi desenvolvido um estudo que buscava relacionar a ocorrência de alguns isótopos, a interação entre água e rocha e a ocorrência de processos de salinização em aquíferos fraturados. O estudo desenvolvido por SILVA *et al.* (2018) demonstrou que na referida região não ocorre uma relação entre a condutividade elétrica da água e o tempo de residência obtido por carbono-14 (Figura 6). Na região de Petrolina a elevada salinidade da água é controlada principalmente pela lavagem do solo, que ocasionou o enriquecimento por sal da água da recarga. Esse estudo foi

realizado com a aplicação de diferentes métodos isotópicos, o que permitiu uma melhor interpretação dos resultados obtidos pelo método de ^{14}C .

Na região Sudeste, o primeiro estudo com o uso do isótopo de carbono-14 foi motivado pelo aumento na exploração de água subterrânea na região de Ribeirão Preto – SP. A partir da necessidade de conhecimento do recurso hídrico dessa região, GALLO & SINELLI (1980) realizaram um estudo químico e isotópico das águas do aquífero Botucatu (posteriormente renomeado para Aquífero Guarani, segundo MACHADO 2005) e dos basaltos da Fm. Serra Geral. Os referidos autores aplicaram o método do isótopo de carbono-14 para estimar idades e calcular a velocidade do fluxo das águas subterrâneas. O estudo também incluiu a utilização de outros isótopos (^{18}O , $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, e ^3H) para correção e auxílio na interpretação dos resultados. Observou-se que a maioria das águas analisadas eram recentes e de aquíferos livres, com exceção da porção mais oeste, onde apresentaram assinatura de águas mais antigas, providas de aquíferos confinados. Os valores encontrados de ^{14}C variavam entre 10 e 135 pcm.

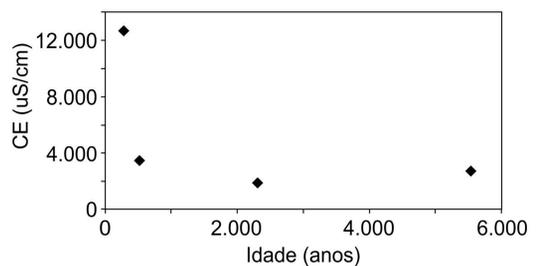


FIGURA 6 – Condutividade elétrica (CE) em função da idade, mostrando a não correlação entre os parâmetros, Petrolina - PE (Adaptado de SILVA *et al.* 2018).

SILVA (1983) também realizou um estudo hidroquímico e isotópico das águas do aquífero Botucatu para todo o estado de São Paulo. Nesse estudo a partir da datação pelo método de carbono-14 foram aferidas idades aparentes entre 800 e 30.000 anos. A autora obteve idades aparentes mais recentes nas zonas de afloramento (áreas de recarga) e observou uma tendência de aumento das idades no sentido sudoeste, na direção de convergência desses fluxos. Tais resultados foram corroborados pelo aumento da salinidade no mesmo sentido do fluxo subterrâneo. A partir das idades obtidas foram obtidas as velocidades de circulação da água. À luz dessas informações, foi possível estimar o tempo de renovação da água no sistema estudado.

Assim como os demais estudos até então desenvolvidos, SILVA *et al.* (1985), KIMMELMANN *et al.* (1986) e KIMMELMANN E SILVA *et al.* (1989a, b) aplicaram técnicas que utilizavam isótopos estáveis e instáveis associados ao estudo hidrogeoquímico para caracterizar o Aquífero Botucatu na extensão brasileira da bacia sedimentar do Paraná. A partir do método de datação por carbono-14, foram obtidos valores entre 0,4 e 94 pcm. Os valores mais elevados foram associados à ocorrência de águas recentes nas porções livres ou pouco confinadas do aquífero, zona oeste da bacia. As porcentagens mais baixas de carbono moderno foram correlacionadas a águas mais antigas, que ocorrem em zonas confinadas do aquífero. O mesmo padrão observado por SILVA (1983) para o estado de São Paulo foi observado em toda a bacia, onde as idades e a mineralização das águas tendem a aumentar das bordas da bacia para a região da calha do rio Paraná, acompanhando o principal sentido de fluxo. Além disso, KIMMELMANN E SILVA *et al.* (1989a) associaram anomalias de flúoreto às idades obtidas por carbono-14 superiores a 25.000 anos.

COELHO (1996) realizou nos aquíferos Bauru, Serra Geral e Botucatu, no estado de São Paulo, um estudo hidroquímico e isotópico que buscou analisar as mesmas associações isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ e ^{14}C) que vinham sendo aplicadas no Brasil. A datação por carbono-14 aplicada nos três aquíferos citados mostrou que muitos dos poços analisados estavam captando água de mais de um aquífero. Os poços selecionados no aquífero superior (Aq. Bauru), de caráter livre, apresentaram idades aparentes muito elevadas. Já no aquífero mais inferior (Sistema Botucatu-Pirambaíba) os valores de ^{14}C foram mais elevados apontando

para ocorrência de águas mais recentes. O referido autor associou esse fenômeno a possíveis misturas de águas causadas pela superexploração ou a problemas no revestimento dos poços. No aquífero Serra Geral a porcentagem de carbono moderno encontrada foi superior a 100, indicando a ocorrência de águas recentes. Esse valor está de acordo com as condições ambientais do local de coleta. Além disso, a partir da correlação entre o isótopo $\delta^{18}\text{O}$ e o ^{14}C foi possível verificar as variações climáticas ocorridas nos últimos 30.000 anos.

Estudos desenvolvidos por CHANG *et al.* (2011) e GASTMANS *et al.* (2011) confirmaram a ocorrência de águas mais recentes nos afloramentos do sistema aquífero Guarani nas bordas da Bacia do Paraná e mais antigas na parte central da bacia, onde o aquífero é confinado (Figura 7). Até então o principal método utilizado para obter os tempos de residência era o ^{14}C ; a partir desses estudos foi proposta a aplicação de métodos de datação que abrangessem idades superiores às medidas por ^{14}C (~30.000 anos), tais como os isótopos ^{81}Kr , ^{36}Cl e ^4He , para a datação das águas mais antigas encontradas na parte central da bacia.

Em estudos mais recentes, GASTMANS *et al.* (2017) aplicaram a metodologia de datação por carbono-14 para obter os tempos de residência das águas do sistema aquífero Serra Geral. A partir da análise dos tempos de residência e suas associações com isótopos estáveis e a evolução química, foram traçadas as condições de fluxo e origem das águas no referido aquífero de caráter fraturado e heterogêneo. No aquífero Serra Geral (ASG) a atividade do ^{14}C variou entre 1,2 pcm até 108,8 pcm. As águas com maior atividade encontram-se nas zonas de recarga e apresentam tempos de residência menores. A atividade de ^{14}C tende a diminuir na direção oeste, indicando aumento dos tempos de residência (Figura 8). O aumento das idades está em acordo com o fluxo regional. Assim, como em outros estudos, foi observado em alguns poços a ocorrência de águas que sofreram misturas, nesse caso, a mescla de água ocorreria entre o ASG e o aquífero Guarani que se encontra sotoposto. GASTMANS *et al.* (2017) observaram uma tendência de decréscimo da atividade de ^{14}C com o aumento das taxas de $\delta^{13}\text{C}$. Além disso, os totais de sólidos dissolvidos (TSD) tendiam a aumentar com a diminuição da atividade de ^{14}C , processo que foi relacionado ao enriquecimento do TSD com o aumento dos tempos de residência das águas subterrâneas.

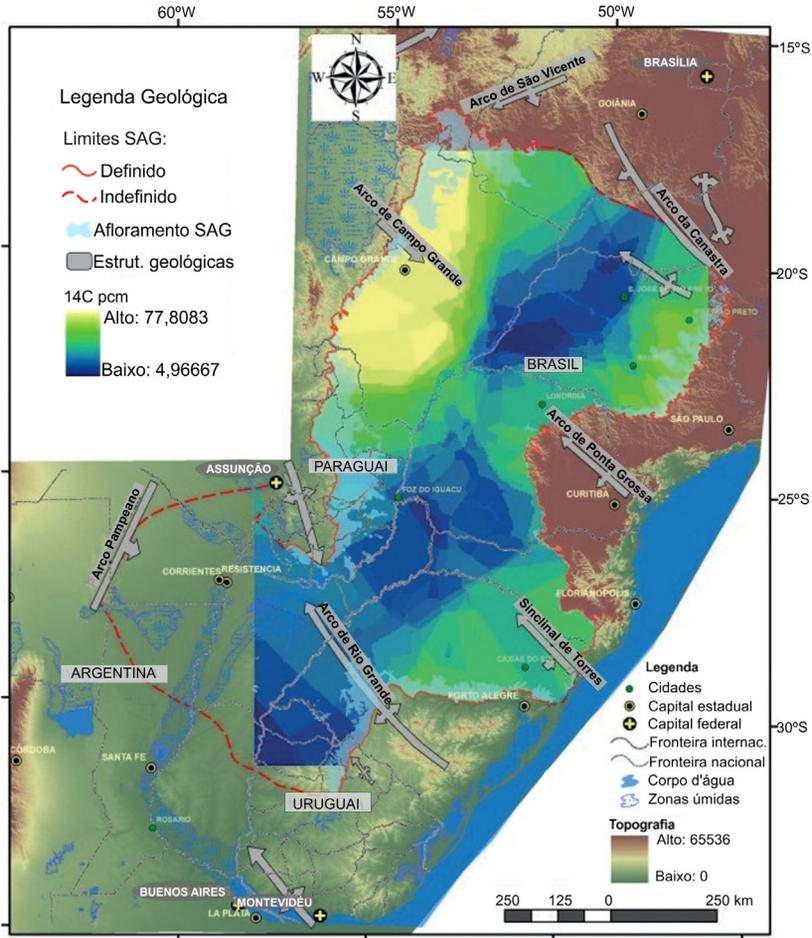


FIGURA 7 – Mapa de distribuição de ^{14}C no Sistema Aquífero Guarani (Adaptado de CHANG *et al.* 2011).

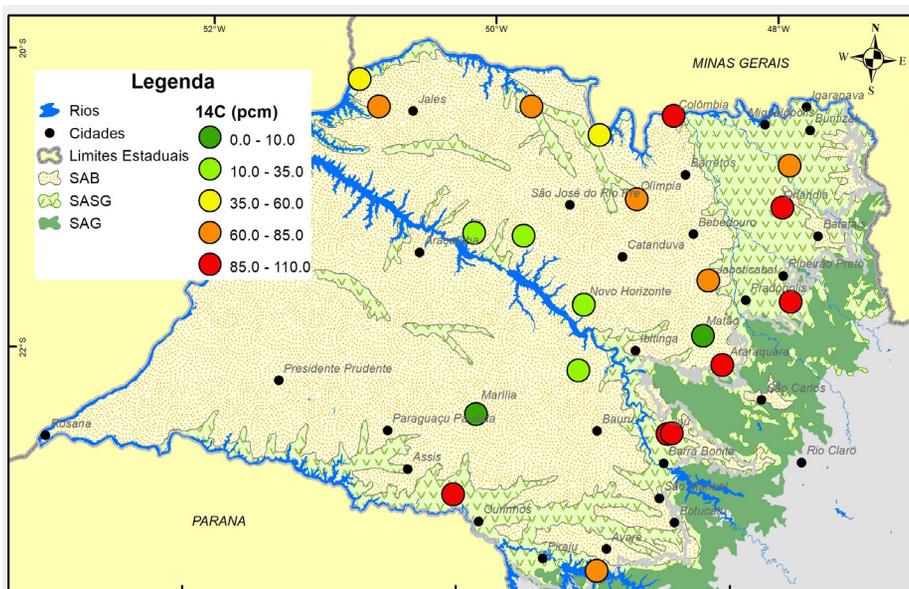


FIGURA 8 – Distribuição das atividades de ^{14}C no estado de São Paulo (Adaptado de GASTMANS *et al.* 2017).

EZAKI *et al.* (2016, 2018) utilizaram o isótopo de carbono-14 para estimar os tempos de residência das águas do aquífero Tubarão, estado de São Paulo. Estes estudos também incluíram a análise de isótopos estáveis ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), gases nobres (^4He , ^3He , Ne, Ar, Kr, Xe) e análises físico-químicas. As águas analisadas do aquífero Tubarão apresentaram atividade de ^{14}C entre 0,39 e 79,96 pcm. Segundo os referidos autores, isso corresponderia a águas com tempos de residência variando entre 44.000 e 1.800 anos. As idades mais antigas estão na parte central e nos horizontes mais profundos, já as idades mais recentes estão localizadas na porção norte, mais superficial, e podem ter relação com a ocorrência de corpos de diabásio. Foi observada também uma correlação entre as idades estimadas e os isótopos $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, pois as águas mais antigas apresentaram composição isotópica mais empobrecida (EZAKI *et al.* 2016). Ademais, foi possível traçar uma boa correlação entre as idades obtidas por $^3\text{He}/^4\text{He}$ e por carbono-14 (EZAKI *et al.* 2018). EZAKI *et al.* (2020) fizeram uma nova abordagem ao uso de isótopos de carbono associados a outros traçadores ambientais ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) na interpretação hidrogeoquímica do Aquífero Tubarão. O estudo traçou o perfil químico e isotópico das águas mais recentes (~5000 anos), posicionadas nas camadas mais rasas, e das águas mais antigas (em média 20.000 anos), posicionadas nas camadas mais profundas ou confinadas. A partir dos resultados obtidos foi possível refinar o modelo conceitual já existente e indicar os melhores horizontes para exploração. O estudo realizado pode servir de guia para o gerenciamento sustentável do aquífero na região.

KIRCHHEIM *et al.* (2019) fizeram uma síntese dos estudos isotópicos desenvolvidos no sistema aquífero Guarani, demonstrando a importância dessas análises na construção de modelos de circulação regional em grandes aquíferos. A aplicação do método de carbono-14 ocorreu ainda na fase inicial dos estudos da Bacia do Paraná, juntamente com o estudo dos isótopos ambientais. O uso dessas ferramentas em conjunto com os dados hidroquímicos e hidrodinâmicos permitiu caracterizar as zonas de recarga, as zonas confinadas do aquífero e estabelecer as linhas de fluxo. A partir desses estudos iniciais foram elaborados modelos de funcionamento do aquífero que, posteriormente, foram revisados e refinados com o adensamento dos dados e o uso de novos métodos para confirmação dos resultados obtidos.

Por último, é importante citar que recentemente foram publicados os primeiros estudos utili-

zando carbono-14 em águas subterrâneas da região Amazônica. Os estudos nessa região restringiram-se inicialmente a aplicação de isótopos ambientais para caracterização das águas pluviais e fluviais (SILVEIRA & SILVA Jr. 2002). Foi apenas na última década que os isótopos ambientais foram utilizados também para a caracterização de águas subterrâneas (SOUZA *et al.* 2015). Quanto à utilização do carbono-14, o primeiro registro de seu emprego para datação de águas subterrâneas ocorreu somente em 2018. PITA *et al.* (2018) utilizaram o carbono-14 para mensurar as idades das águas subterrâneas do sistema aquífero Alter do Chão, a oeste da cidade de Manaus-AM. Esse estudo contemplou ainda a análise de isótopos ambientais ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{13}\text{C}$) e alguns isótopos radioativos (^3H e ^{36}Cl). Nas águas analisadas o carbono moderno variava entre 12 e 57%. As águas mais antigas apresentaram idades corrigidas de aproximadamente 21.000 anos, encontrando-se em aquíferos mais profundos e mais mineralizados. Segundo os autores, estas águas podem ser resultado de mescla entre águas mais antigas, provenientes do fluxo regional vindo da porção oeste da Bacia Amazônica, com águas recentes, provenientes da recarga local (Figura 9).

AZEVEDO DA SILVA *et al.* (2020) aplicaram o método de carbono-14 para estimar as idades das águas dos sistemas aquíferos Içá-Solimões e Tikuna no extremo oeste do estado do Acre. O estudo abrangeu também a análise de outros isótopos ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, ^3H), além do estudo hidroquímico das águas. Tais informações, analisadas em conjunto, ajudaram na elaboração do modelo preliminar de funcionamento dessa região. A datação por carbono-14 apontou para a ocorrência de águas mais antigas no aquífero superior (Aquífero Içá-Solimões), entre 13.000 e 18.000 anos, enquanto no aquífero inferior (Aquífero Tikuna), as águas apresentaram idades aproximadas de 6.000 anos (Figura 10). Tal fenômeno foi associado ao fato de o aquífero inferior ter sido posicionado em superfície em razão de eventos tectônicos ocorridos na região, sendo recarregado com águas mais jovens. Já o aquífero superior, que abriga águas mais antigas, é composto por camadas de baixa permeabilidade, o que diminui a velocidade de fluxo e gera águas com maior tempo de residência.

Estudos isotópicos aplicados à caracterização de aquíferos na região Amazônica ainda são incipientes. É necessário adensar a quantidade e qualidade dos dados obtidos para um melhor entendimento do funcionamento dos aquíferos nessa região tão importante para todo o planeta.

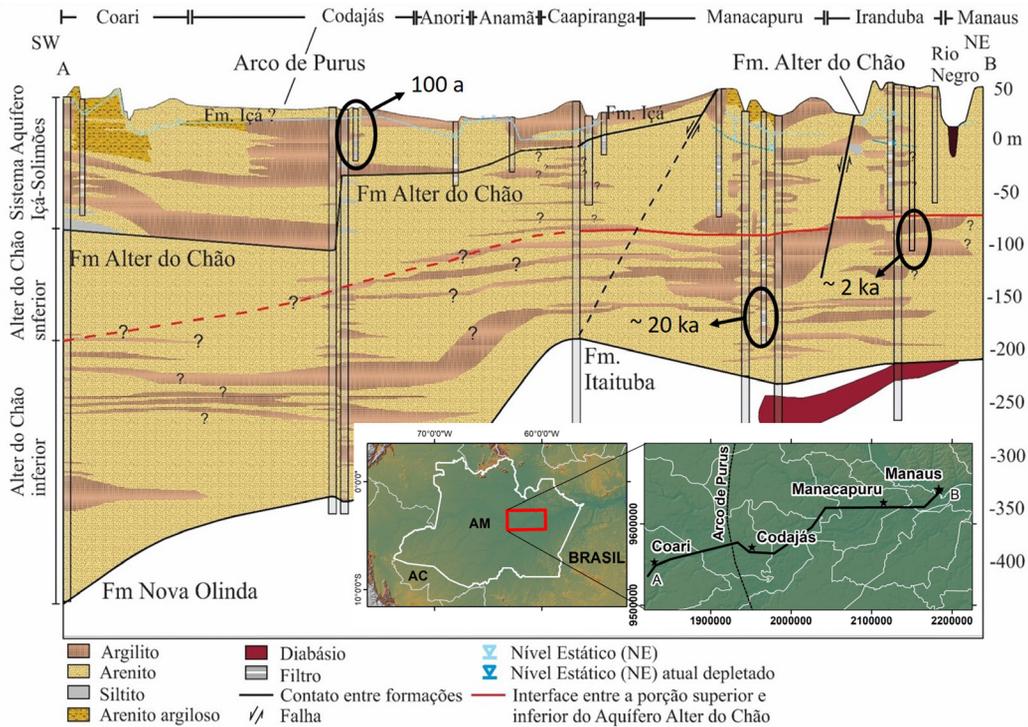


FIGURA 9 – Seção hidrogeológica esquemática com a distribuição das idades obtidas por ^{14}C nas águas dos aquíferos localizados a oeste de Manaus, na margem esquerda do rio Solimões (Adaptado de PITA *et al.* 2018).

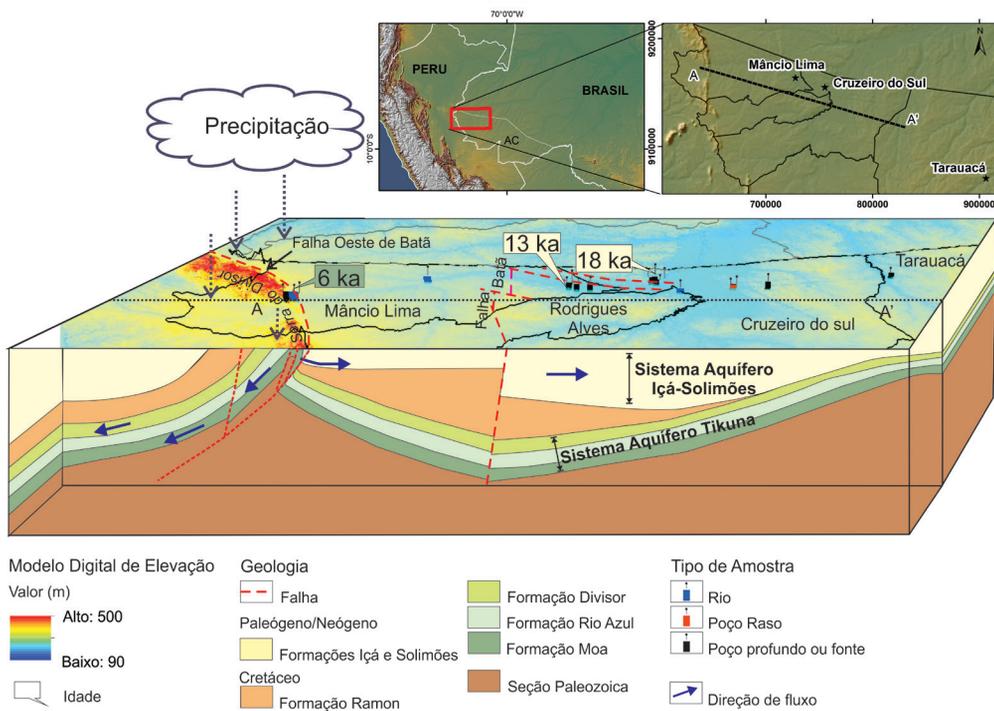


FIGURA 10 – Distribuição das datações obtidas por ^{14}C nos Sistemas Aquíferos Içá-Solimões e Tikuna, no estado do Acre (Adaptado de AZEVEDO DA SILVA *et al.* 2020).

5 CONCLUSÕES

O método de datação absoluta de sistemas aquíferos por ^{14}C tem sido amplamente aplicado em estudos científicos e técnicos nos últimos anos em todo o mundo e também no Brasil. No presente artigo destacou-se a importância de estimar o tempo de residência da água subterrânea usando ^{14}C para a compreensão do funcionamento hidrogeológico dos aquíferos, particularmente em grandes sistemas aquíferos.

Descreveram-se as características básicas dos métodos, interpretação e uso, bem como suas limitações. Devido às melhorias nas técnicas analíticas, esses estudos tornaram-se mais populares, o que é um ponto positivo. Sua aplicação, contudo, possui certas dificuldades na interpretação e muitos estudos não consideraram apropriadamente esses problemas. Por exemplo, estimam-se os tempos de residência considerando a dissolução de calcita em um sistema fechado ao ^{14}C , sem se ter em conta outros possíveis processos. Outro problema recorrente é o pobre conhecimento das características dos aquíferos como, por exemplo, das direções de fluxo, e também dos próprios pontos de amostragem, quando se usam poços para amostragem sem levar em conta que as diversas camadas drenadas pelos filtros podem apresentar águas com idades distintas. Assim, em muitos casos, pode não ser possível estimar um tempo de residência médio significativo, sendo erros na determinação dos tempos médios de residência raramente considerados. A abordagem estatística na determinação dos tempos de residência, considerando frações de água “mais jovem” e “mais velha” em conjunto com outros traçadores pode ajudar a minorar o problema da incerteza. As limitações devem ser reconhecidas e as suposições testadas.

As pesquisas com determinação de tempos médios de residência da água subterrânea com ^{14}C vêm aumentando de modo significativo no Brasil. Alguns exemplos mais relevantes foram detalhados e aportaram dados bastantes importantes para a compreensão da hidrogeologia dos mais importantes sistemas aquíferos do país. O uso conjunto com outras técnicas de estimativa, bem como a interpretação geológica (estrutural e estratigráfica) adequada, têm sido fundamentais para a confiabilidade e aplicabilidade de tais estudos.

Em resumo, o uso da técnica de estimativa de idade e tempo médio de residência por ^{14}C tem-

se tornado corriqueiro, mas deve-se reconhecer as limitações do método e procurar adotar uma postura crítica em sua interpretação, associando-o sempre que possível a outras técnicas de análise e abordagens de estudo, o que facilitará seu uso na adequada gestão dos aquíferos e prover seu uso sustentável.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer às seguintes instituições e pessoas que tornaram possível a realização deste trabalho:

- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsas de pesquisa e recursos.

- PETROBRAS pelo fornecimento de dados e financiamento das pesquisas por meio do fundo de participação especial ANP, o que viabilizou a realização dos projetos na região amazônica citados nesse artigo.

- Aos colegas pareceristas que realizaram valiosas contribuições para a melhoria e aperfeiçoamento do artigo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGGARWAL, P.K.; 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.; TORGERSEN, T. 2014. Continental degassing of ^4He by surficial discharge of deep groundwater. *Nature Geoscience*, 8: 35-39. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo2302>
- ARNOLD, J.R.; LIBBY, W.F. 1949. Age Determinations by Radiocarbon Content: Checks with Samples of Known Age. *Science*, 110(2869): 678-680. <https://doi.org/10.1126/science.110.2869.678>
- AZEVEDO DA SILVA, T.; ROSÁRIO, F.F.; SILVA JR., 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>

- BARD, E.; ARNOLD, M.; HAMELIN, B.; TISNERAT-LABORDE, N. CABIOCH, G. 1998. Radiocarbon calibration by means of mass spectrometric $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and ^{14}C ages of corals. *Radiocarbon*, 40(3): 1085-1092. <https://doi.org/10.1017/S0033822200019135>
- BAYARI, S. 2002. TRACER: An EXCEL workbook to calculate mean residence time in groundwater by use of tracers CFC-11, CFC-12 and tritium. *Computer & Geosciences*, 28(5): 621-630. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(01\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(01)00094-2)
- BERTRAND, G.; HIRATA, R.; AULER, A.; CRUZ, F.; CARY, L.; PETELET-GIRAUD, E.; CHANTTON, E.; AQUILINA, L.; MOQUET, J.S.; BUSTAMANTE, M.G.; MILLO, C.; MARTINS, V.; MONTENEGRO, S.; CELLE-JEANTON, 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>
- BETA ANALYTIC. 2021. Datação por Radiocarbono de Águas Subterrâneas – Conceito e Aplicação Prática. Disponível em <https://www.radiocarbon.com/portugues/aguas-subterraneas-carbono-datacao.htm>. Acessado em 01 abr. 2021.
- BRINKMANN, R.; MUENNICH, K.O.; VOGEL, J.C. 1959. C14-Altersbestimmung von Grundwasser. *Naturwissenschaften*, 46: 10-12. <https://doi.org/10.1007/BF00621357>
- CARTWRIGHT, I.; CENDON, D.; CURRELL, M.; MEREDITH, K. 2017. A review of radioactive isotopes and other residence time tracers in understanding groundwater recharge: possibilities, challenges, and limitations. *Journal of Hydrology*, 555: 797-811. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.10.053>
- CARTWRIGHT, I.; CURRELL, M.; CENDON, D.; MEREDITH, K. 2020. A review of the use of radiocarbon to estimate groundwater residence times in semi-arid and arid areas. *Journal of Hydrology*, 580: 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124247>
- CHANG, H.K.; ARAVENA, R.; GASTMANS, D.; HIRATA, R.; MANZANO, M.; VIVES, L.; ARAGUÁS, L. 2011. Role of isotopes in the development of a general hydrogeological conceptual model of the Guarani Aquifer System (GAS). In: IAEA, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ISOTOPES IN HYDROLOGY, MARINE ECOSYSTEMS AND CLIMATE CHANGE STUDIES, Monaco. Vienna, *Proceedings*. Disponível em https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/Pub1580_vol2_web.pdf
- CHATTON, E.; AQUILINA, L.; PETELET-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>
- CLARK, I. 2015. *Groundwater geochemistry and isotopes*. CRC Press, New York, 421 p.
- CLARK, I.; FRITZ, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, New York, 342 p.
- COELHO, R.O. 1996. *Estudo hidroquímico e isotópico do aquífero Bauru, sudoeste do estado de São Paulo*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 103 p. <https://doi.org/10.11606/D.44.1996.tde-22102015-095925>
- CORNATON, F.; PERROCHET, P. 2006. Groundwater age, life expectancy and transit time distributions in advective–dispersive systems: 1. Generalized reservoir theory. *Advances in Water Resources*, 29(9): 1267-1291.
- CURRELL, M.J.; HAN, D.; CHEN, Z.; CARTWRIGHT, I. 2012. Sustainability of groundwater usage in northern China: dependence on palaeowaters and effects on water quality, quantity and ecosystem health. *Hydrological Process*, 26: 4050-4066. <https://doi.org/10.1002/hyp.9208>

- DEEVEY, E.S.; GROSS, M.S.; HUTCHINSON, G.E.; KRAYBILL, H.L. 1954. The natural C^{14} contents of materials from hard-water lakes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 40(5): 285-288. <https://doi.org/10.1073/pnas.40.5.285>
- DEINES, P. 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: P. Fritz, & J.C. Fontes (eds.) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, The Terrestrial Environment*, New York, Elsevier, Amsterdam, p. 329-407. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-41780-0.50015-8>
- 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*, 14 p. <https://doi.org/10.14295/ras.v0i0.28765>
- EZAKI, S.; IRITANI, M.A.; GASTMANS, D.; STRADIOTO, M.R.; KIANG, C.H. 2018. Isótopos de ^{14}C e 4He na datação das águas subterrâneas do aquífero Tubarão, porção leste da bacia do Paraná no estado de São Paulo. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 20, Campinas, *Anais*, 4 p. Disponível em <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/29429/19030>
- 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*. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1797714>
- FEITOSA, F.A.C.; FILHO, J.M.; FEITOSA, E.C.; DEMETRIO, J.G.A. 2008. *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações*. CPRM-LABHID, Rio de Janeiro, 3ª edição, 812 p. Disponível em <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/14818>
- FONTES, J.C.; GARNIER, J.M. 1979. Determination of the initial ^{14}C activity of total dissolved carbon: A review of existing models and a new approach. *Water Resources Research*, 15(2): 399-413. <https://doi.org/10.1029/WR015i002p00399>
- FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.F.; SEREJO, A.N. 1989. Isotope study of wells in crystalline rock of the semi-arid northeast of Brazil. In: OIEA, REGIONAL SEMINAR FOR LATIN AMERICA ON THE USE OF ISOTOPE TECHNIQUES IN HYDROLOGY, Ciudad de México, 73-89.
- 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.
- GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; AGGARWAL, P.K.; STURCHIO, N.; ARAGUÁS ARAGUÁS, L. 2011. Groundwater ages and hydrochemical evolution along a flow -path in the Northeastern sector of the Guarani Aquifer System (GAS) derived from structural geology, isotopes and hydrochemical data. In: IAEA, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ISOTOPES IN HYDROLOGY, MARINE ECOSYSTEMS AND CLIMATE CHANGE STUDIES, Monaco, *Proceedings*, 2 vols.
- GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A.A.; HUTCHEON, I. 2017. Stable isotopes, carbon-14 and hydrochemical composition from a basaltic aquifer in São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 76(150): 1-16. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6468-1>
- GEYH, M.A.; KREYSING, K. 1973. Sobre a idade das águas no polígono das secas do nordeste brasileiro. *Revista Brasileira de Geociências*, 3(1): 53-59.
- GLEESON, T.; WADA, Y.; BIERKENS, M.F.; VAN BEEK, L.P. 2012. Water balance of global aquifers revealed by groundwater footprint. *Nature*, 488: 197-200. <https://doi.org/10.1038/nature11295>
- GODWIN, H. 1962. Half life of radiocarbon. *Nature*, 195: 984. <https://doi.org/10.1038/195984a0>

- HAGEDORN, B. 2015. Hydrochemical and ^{14}C constraints on groundwater recharge and interbasin flow in an arid watershed: Tule Desert, Nevada. *Journal of Hydrology*, 523: 297-308. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.01.037>
- HOGG, A.; HEATON, T.; HUA, Q.; PALMER, J.; TURNEY, C.; SOUTHON, J.; BAYLISS, BLACKWELL, P.G.; BOSWIJK, G.; RAMSEY, C.B.; PEARSON, C.; PETCHEY, F.; REIMER, P.; REIMER, R.; WACKER, L. 2020. SHCal20 Southern Hemisphere Calibration, 0–55,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 62(4): 759-778. <https://doi.org/10.1017/RDC.2020.59>
- IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. 2013. *Isotope methods for dating old groundwater*. IAEA, Vienna, 357 p.
- IAEA – UNESCO. 2000. *Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and Applications*. IAEA/UNESCO, vol. 1, Vienna/Paris, 164 p.
- KALIN, R.M. 2000. Radiocarbon Dating of Groundwater Systems. In: P.G Cook & A.L. Herczeg (eds) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, Springer, EUA, p. 111-144. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6_4
- KAZEMI, G.A.; LEHR, J.H.; PERROCHET, P. 2006. *Groundwater Age*. John Wiley & Sons, 347 p.
- KIMMELMANN E SILVA, A.A.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. 1989a. ^{14}C analyses of groundwater from the Botucatu aquifer system in Brazil. *Radiocarbon*, 31(3): 926-935. <https://doi.org/10.1017/S0033822200012546>
- KIMMELMANN E SILVA, A.A.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F.; SILVA, R.B.G. 1989b. Isotopic study of the Botucatu aquifer system in the Brazilian portion of the Paraná basin. In: REGIONAL SEMINAR FOR LATIN AMERICA ON THE USE OF ISOTOPE TECHNIQUES IN HYDROLOGY, Ciudad de México, OIEA, 51-71.
- KIMMELMANN, A.A.; SILVA, R.B.G.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. 1986. Hidrologia isotópica e química do aquífero Botucatu - Bacia do Paraná, Brasil. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 4, Brasília, Distrito Federal, *Anais*, ABAS, 1-25.
- 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: 2266-2278. <https://doi.org/10.1002/hyp.13476>
- LIBBY, W.F. 1946. Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation. *Physical Review*, 69: 671-672. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.671.2>
- LIBBY, W.F. 1952. *Radiocarbon Dating*. University of Chicago Press, Chicago, 132 p.
- LOÁICIGA, H.A. 2004. Residence time, groundwater age, and solute output in steady-state groundwater systems. *Advances in Water Resources*, 27: 681-688. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2004.05.004>
- LOVE, A.J.; HERCZEG, A.L.; LEANEY, F.W.; STADTER, M.F.; DIGHTON, J.C.; ARMSTRONG, D. 1994. Groundwater residence time and palaeohydrology in the Otway Basin, South Australia: ^2H , ^{18}O and ^{14}C data. *Journal of Hydrology*, 153: 157-187. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90190-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90190-2)
- MACHADO, J.L.F. 2005. A verdadeira face do “Aquífero Guarani”: mitos e fatos. In: ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 14, SIMPÓSIO DE HIDROGEOLOGIA DO SUDESTE, 2, Ribeirão Preto, 10 p. Disponível em <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23188>
- MALOSZEWSKI, P. 2000. Lumped-parameter models as a tool for determining the hydrological parameters of some groundwater systems based on isotope data. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRACERS AND MODELLING IN HYDROGEOLOGY, Liège, Belgica,

- Proceedings of TraM'2000. Disponível em http://hydrologic.org/redbooks/a262/iahs_262_0271.pdf
- MALOSZEWSKI, P.; ZUBER, A. 1991. Influence of matrix diffusion and exchange reactions on radiocarbon ages in fissured carbonate aquifers. *Water Resources Research*, 27(1): 1937-1945. <https://doi.org/10.1029/91WR01110>
- McCALLUM, J.L., COOK, P.G., SIMMONS, C.T. 2015. Limitations of the use of environmental tracers to infer groundwater age. *Groundwater*, 53: 56-70. <https://doi.org/10.1111/gwat.12237>
- MUENNICH, K.O. 1957. Heidelberg Natural Radiocarbon Measurements I. *Science*, vol. 126, no. 3266: 194-199. <https://doi.org/10.1126/science.126.3266.194>.
- PEARSON, F.J. 1965. Use of C-13/C-12 ratios to correct radiocarbon ages of material diluted by limestone. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIOCARBON AND TRITIUM DATING, 6, Washington, *Proceeding*, 357-366.
- PEARSON, F.J.; HANSHAW, B.B. 1970. Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. In: IAEA, ISOTOPE HYDROLOGY SYMPOSIUM, 271-286.
- 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>
- PLUMMER, N.L.; PRESTEMON, E.C.; PARKHURST, D.L. 1994. *An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path, version 2.0*. USGS, Reston, VA. (U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 94-4169).
- REIMER, P.; AUSTIN, W.; BARD, E.; BAYLISS, A.; BLACKWELL, P.; RAMSEY, C.; ... TALAMO, S. 2020. The IntCal20 Northern Hemisphere Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon*, 62(4): 725-757. <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2020.41>
- SALATI, E.; LEAL, J.M.; CAMPOS, M.M. 1979. *Isótopos ambientais aplicados a um estudo hidrogeológico do nordeste brasileiro*. Recife, SUDENE, Série Hidrogeologia, 58: 55 p.
- SANTIAGO, M.F.; FRISCHKORN, H.; SEREJO, A.N. 1990. Estudo isotópico das águas do Cariri. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 6, Porto Alegre, *Anais*, 338-342. Disponível em <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/24546>
- SANTIAGO, M.F.; FRISCHKORN, H.; SILVA, C.M. S.V. 2008. Métodos Isotópicos. In: F.A.C. Feitosa, J. Manoel Filho, E.C. Feitosa, J.G.A. Demétrio (org.) *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. Rio de Janeiro, CPRM: LABHID, 3ª edição, p. 255-271.
- SCANLON, B.; KEESE, K.E.; FLINT, A.L.; FLINT, L.E.; GAYE, C.B.; EDMUNDS, W.M.; SIMMERS, I. 2006. Global synthesis of groundwater recharge in semiarid and arid regions. *Hydrological Process*, 20: 3335-3370. <https://doi.org/10.1002/hyp.6335>
- SILVA, C.M.S.V.; SANTIAGO, M.F.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J. 1996. Distinção entre águas dos aluviões e águas profundas nos municípios de Crato e Juazeiro do Norte-CE. In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 9, Salvador, Anais.
- SILVA, P.S.; CAMPOS, J.E.G.; CUNHA, L.S.; MANCINI, L.H. 2018. Relationships of stable isotopes, water-rock interaction and salinization in fractured aquifers, Petrolina region, Pernambuco State, Brazil. *REM - International Engineering Journal*, 71(1): 19-25. <https://doi.org/10.1590/0370-44672016710178>
- 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>

Department of Physics Internal Report, Lund University, Lund, p. 1-17.

- SILVA, R.B.G.; KIMMELMANN, A.A.; REBOUÇAS, A.C. 1985. Estudo hidrogeoquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu - resultados parciais para a região norte da bacia do Paraná. *In: SBG, SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA*, São Paulo, *Atas*, 2: 489-502.
- 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 - UFRJ*, 25: 25-43.
- SILVEIRA, L.; USUNOFF, E.J. 2009. *Groundwater*. Eolss Publishers Company Limited, vol. 1, 428 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>
- STENSTRÖM, K.E.; SKOG, G.; GEORGIADOU, E.; GENBERG, J.; JOHANSSON, A. 2011. *A guide to radiocarbon units and calculations*. Department of Physics Internal Report, Lund University, Lund, p. 1-17.
- STUIVER, M., REIMER, P.J.; REIMER, R.W. 2020. *Calib 8.2* [WWW program]. Disponível em <http://calib.org/>. Acessado em 21 out. 2020.
- STUIVER, M.; POLACH, H.A. 1977. Discussion: reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*, 19(3): 355-363. <https://doi.org/10.1017/S0033822200003672>
- 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>
- SU, C.; CHENG, Z.; WEI, W.; CHEN, Z. 2018. Assessing groundwater availability and the response of the groundwater system to intensive exploitation in the North China Plain by analysis of long-term isotopic tracer data. *Hydrogeology Journal*, 26: 1401-1415. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1761-y>
- ZHU, C.; MURPHY, W.M. 2005. On Radiocarbon Dating of Ground Water. *Groundwater*, 38(6): 802-804. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2000.tb00671.x>

Endereço dos autores:

Gerson Cardoso da Silva Jr., Renato Cosme dos Santos Pita, Fernanda Caetano de Mattos Bastos Cunha, Talita Azevedo da Silva – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Av. Athos da Silveira Ramos, 274, CCMN, Sala J0-05, CEP 21941-916, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. *E-mails*: gerson@acd.ufrj.br, renato@geologia.ufrj.br, fcmbcunha@outlook.com, talita@geologia.ufrj.br

Artigo submetido em 30 de novembro de 2020, aceito em 23 de fevereiro de 2021.