

# Métodos de avaliação de isótopos estáveis ( $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ) na Hidrologia: uma revisão

STABLE ISOTOPES ( $\delta^2\text{H}$  E  $\delta^{18}\text{O}$ ) ASSESSMENT METHODS IN HYDROLOGY: A REVIEW

NATANAEL DA SILVA BARBOSA<sup>1</sup>; NATALI DA SILVA BARBOSA<sup>1</sup>, LUCAS DE QUEIROZ SALLES<sup>1</sup>

1 UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS. RUA BARÃO DE GEREMOABO S/Nº CAMPUS \*E-MAIL: NDBARBOSA@UFBA.BR, NDSBARBOSA@UFBA.BR, LUCASSALLES2008@GMAIL.COM.

**Abstract:** Currently, by the hydrological cycle, it is possible to observe that all water on Earth is somehow affected by human activities. With the prospect of increasing scarcity of drinking water, the decisions on where to exploit, use and manage water must be based on reliable information in order to protect this resource for future generations. In this context, the use of stable isotopes in hydrology enables interpretations of the origin and mechanisms of groundwater recharge, hydrograph separation, vertical leakage between aquifers, salinization risk and contamination of water resources, among others. Stable isotopes are useful in hydrological studies because of the physical-chemical reactions between various chemical species which cause isotopic fractionation of the same element between reactants and products. Data on  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  reflect the values of the local average rainfall. These are generally modified by diffusion processes, which can change the isotope values before the water reaches the saturated zone. Its importance in relation to traditional hydrological studies is that stable isotopes are part of the water molecule itself, making the interpretations more accurate and independent of the degree of variability frequency of sampling. Nowadays, the integration of the largest possible number of chemical and isotopic tracers constitutes an important frontier of hydrological research and of integrated water resources management.

**Manuscrito:**

Recebido: 30/07/2017

Corrigido: 10/02/2018

Aceito: 26/03/2018

**Citation:** Barbosa N.S., Barbosa.N.S., Lucas de Queiroz Salles.L.Q. 2018.Métodos de avaliação de isótopos estáveis ( $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) na Hidrologia: uma revisão *Terra Didática*, 14(2):157-172. URL: <http://www.ige.unicamp.br/terraedidatica/>.

**Keywords:** stable isotopes, hydrology, fractionation, integrated water resources management.

## Introdução

De todo o volume de água existente na Terra, apenas 2,5% correspondem a água doce. Desse valor, a maior parte está concentrada em calotas polares, presentes como umidade do solo, ou inacessível, de forma direta, em aquíferos subterrâneos profundos, restando uma parcela de menos de 1% acessível para os mais variados usos (Shiklomanov 1997, Fekete et al. 1999, Revenga et al. 2000). À medida que a população mundial aumenta em consonância com as crescentes demandas por água doce, a variabilidade interanual e as mudanças de longo prazo no escoamento continental são motivos de grande preocupação para os gestores dos recursos hídricos, especialmente sob um clima em mudança (Oki & Kanae 2006).

O desenvolvimento sustentável é dependente da disponibilidade da água. Estima-se que mais de um terço da produção mundial de alimentos é baseada na irrigação, uma porção significativa desta pode depender de fontes de água subterrânea (WBCSD & UNEP 1998, Schwartz & Ibaraki 2011). Apesar

do recente progresso para melhorar o acesso à água potável, cerca de 1,1 bilhão de pessoas vivem atualmente sem esse recurso. As áreas de escassez de água e estresse hídrico estão aumentando, especialmente no norte da África e Ásia Ocidental. Nas próximas décadas, a demanda total de água deverá aumentar em 40%. Em 2025, dois terços da população mundial poderão viver em países com escassez de água moderada ou grave (WMO 1997, Revenga 2000, Bigas 2012, Srinivasan et al. 2012, Guppy & Anderson 2017).

Nesse contexto, muitos países não são capazes de gerir os seus recursos hídricos de forma sustentável para atender às demandas atuais e futuras, devido à falta de uma avaliação abrangente da qualidade e da disponibilidade de seus recursos. A necessidade é reconhecida mas, muitas vezes, o conhecimento necessário está indisponível devido a lacunas de informação hidrológica. A compreensão hidrológica é um elemento-chave para a tomada de decisões e no aprimoramento da gestão sustentável dos recursos hídricos. Isso requer uma abordagem

interdisciplinar e holística, com uma perspectiva de longo prazo (Vörösmarty et al. 1997).

Nesse contexto, a Hidrologia isotópica corresponde a uma técnica nuclear utilizada para rastrear os movimentos da água no ciclo hidrológico (IAEA 1983). No presente trabalho, atenção especial será dada à aplicação dos isótopos estáveis ( $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) quanto à origem, condições e mecanismos de recarga, interrelação entre reservatórios superficiais e subterrâneos, interconexões entre aquíferos, riscos e origem da salinização e contaminação dos recursos hídricos. Desta forma, este artigo tem por objetivo fazer uma revisão da evolução dos conhecimentos e métodos aplicados, bem como apresentar o estado da arte acerca da aplicação de isótopos estáveis na Hidrologia, tema importante para os estudiosos do assunto, e no apoio a gestão eficaz de recursos hídricos.

## O princípio da técnica isotópica na Hidrologia

A utilização de isótopos estáveis em estudos hidrológicos remonta aos trabalhos pioneiros de Urey (1947), Bigeleisen & Meyer (1947) e Epstein & Mayeda (1953), a partir da teoria da mecânica estatística e termodinâmica. O emprego de isótopos estáveis é muito difundido a nível mundial, constituindo nos dias atuais, em uma ferramenta que pode ser considerada como tradicional no meio técnico hidrológico (Fritz & Fontes 1980).

A razão para a qual os isótopos estáveis são úteis nos estudos hidrológicos é que as reações físico-químicas entre as várias espécies causam um fracionamento dos isótopos do mesmo elemento entre os reagentes e produtos. A base científica para o fracionamento isotópico foi inicialmente desenvolvida por Urey (1947). Nesse trabalho pioneiro foi demonstrado que o fracionamento isotópico pode ser representado por uma troca de isótopos (e.g.  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ ) entre duas espécies/fases moleculares.

Friedman (1953) foi o primeiro a notar a precipitação meteórica como o resultado de uma modificação simultânea na concentração de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  e  $^2\text{HHO}$ . Craig (1961a) identificou que os isótopos (e.g.  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$ ) são fracionados por processos meteorológicos em uma forma bastante previsível. Trabalhos posteriores têm demonstrado como os isótopos são fracionados por meio de outros sistemas (e.g.  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  nos ciclos do carbono e do nitrogênio, respectivamente) (Park & Epstein

1961, Deines et al. 1974, Deines 1980, Staniaszek & Halas 1986, Kendall 1998, Gibson et al. 2005, Ryabenko 2013).

A base do fracionamento físico-químico consiste na diferença da força da ligação entre os isótopos leves e pesados de um dado elemento. Em geral, os isótopos pesados têm uma energia de ligação mais forte e requerem uma maior energia de dissociação que o respectivo isótopo leve. Em consequência, possuem uma menor mobilidade e velocidade de difusão. Dessa forma, considerando uma reação sob condições ideais de equilíbrio, as espécies isotópicas pesadas são intimamente associadas às fases condensadas (e.g. fases aquosas em reações vapor-líquido), enquanto que as espécies isotópicas leves, se relacionam às fases evaporadas (Mook 2000).

As reações de mudança de fase entre a água líquida e o vapor é fundamental para o ciclo hidrológico e desempenha um importante papel no fracionamento de espécies isotópicas (i.e.  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ ) entre os vários reservatórios (e.g. oceanos, vapor d'água, chuva, escoamento superficial, água subterrânea, neve e calotas polares) (Fig. 1), processo que fornece uma “impressão digital” que varia de acordo com a história particular do reservatório e seu trajeto ao longo do ciclo hidrológico (Leng 2005).

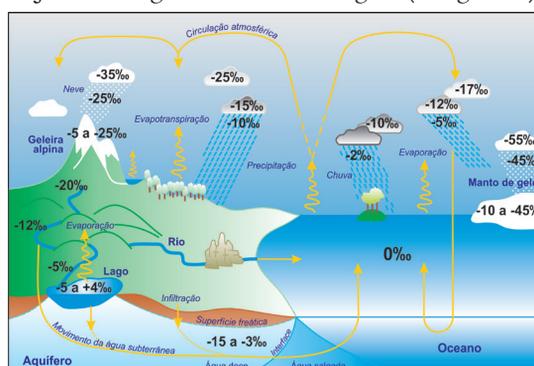


Figura 1. Esquema do ciclo global da água, destacando o papel do fracionamento na modificação do conteúdo isotópico  $\delta^{18}\text{O}$  entre os reservatórios naturais de água (modif. de Barbosa 2009).

## Relação isotópica em águas meteóricas

O fluxo a partir da umidade dos oceanos e o seu retorno via precipitação (e.g. na forma de chuva ou neve), escoamento superficial e fluxo de base é, em um ciclo anual e em escala global, próximo a um equilíbrio dinâmico. Dessa forma, somente grandes mudanças climáticas irão afetar o armazenamento nos reservatórios glaciais, subterrâneos e superficiais. Neste ciclo, significantes variabilidades

são praticamente desprezíveis e, como somente cerca de 10% da umidade dos oceanos alcançam a superfície terrestre, pode-se esperar variações isotópicas consideráveis nos reservatórios terrestres do ciclo hidrológico (Shiklomanov 1997, Korzun 1978, Oki & Kanai 2006) (Fig. 1). Evaporação a partir dos oceanos, precipitação meteórica, re-evaporação, escoamento superficial, precipitação na forma de neve, acumulação de gelo e sua fusão são processos que variam em diferentes regimes climáticos. Em cada etapa desse ciclo, os isótopos  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  são fracionados entre os diferentes reservatórios.

Os dados isotópicos são normalmente expressos em notação delta por mil ( $\delta\text{‰}$ ) que corresponde à relação isotópica entre uma amostra ( $R_a$ ) e um padrão ( $R_p$ ) considerado como referência, dado por:

$$(1) \delta(\text{‰}) = (R_a - R_p) / R_p \cdot 10^3$$

O padrão isotópico utilizado para os isótopos de oxigênio e hidrogênio é o VSMOW (Viena Standard Mean Ocean Water da International Atomic Energy Agency, IAEA). Já para os isótopos de nitrogênio é utilizado o  $\text{N}_2$  atmosférico, ou AIR, como o gás padrão de referência (Tab. 1).

A Figura 2 ilustra uma relação reconhecida por Craig (1961a), obtida a partir da medição de  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  das águas meteóricas em estações localizadas ao redor do mundo. Ela demonstra a correlação entre os dois isótopos em escala global. A reta resultante

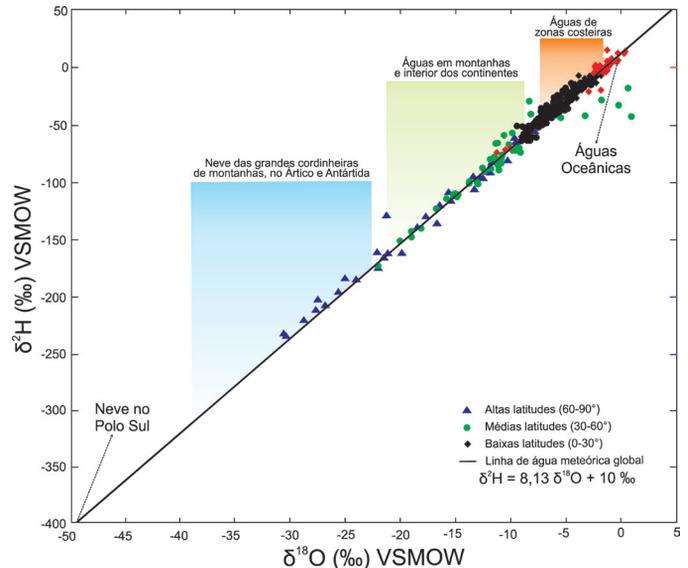


Figura 2. Relação meteórica de  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  na precipitação e variação na composição isotópica por regiões climáticas e fisiográficas (modif. de Rozanski et al. 1993)

foi denominada Linha de Água Meteórica Global (ou GMWL, *Global Meteoric Water Line*) porque inclui amostras de várias regiões climáticas, cuja equação de regressão é dada por:

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

Após Craig (1961a), Rozanski et al. (1993) determinou uma reta mais precisa:

$$(3) \delta^2\text{H} = (8,20 \pm 0,07) \cdot \delta^{18}\text{O} + (11,27 \pm 0,65) \text{‰ (VSMOW)}$$

A GMWL corresponde a uma média de diversas linhas de água meteórica local (LMWL, *Local Meteoric Water Line*) ou regional os quais se diferenciam por variações climáticas e parâmetros geográficos. O

Tabela 1. Abundância relativa, padrão internacional e razão isotópica absoluta dos principais isótopos ambientais utilizados nos estudos hidrológicos (adapt. de Berglund & Wieser 2011)

Elemento químico	Isótopo	Fração molar		Padrão internacional	$R_{\text{padrão}}$ ( $\delta\text{‰}$ )
		Abundância relativa	Varição natural		
Hidrogênio	$^1\text{H}$	0,99984426	0,999816-0,999974	VSMOW (Viena Standard Mean Ocean Water)	$^2\text{H}/^1\text{H}$
	$^2\text{H}$ (D)	0,00015574	0,000026-0,000184		0,0001558
Oxigênio	$^{16}\text{O}$	0,99762906	0,997380-0,997760	VSMOW (Viena Standard Mean Ocean Water)	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
	$^{17}\text{O}$	0,00037900	0,000370-0,000400		0,0020088
	$^{18}\text{O}$	0,00200040	0,001880-0,002220		
Nitrogênio	$^{14}\text{N}$	0,99633700	0,995790-0,996540	Nitrogênio atmosférico, $\text{N}_2$ (AIR)	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$
	$^{15}\text{N}$	0,00366300	0,003460-0,004210		0,0036433
Carbono	$^{12}\text{C}$	0,98892200	0,988530-0,990370	Viena Pee Dee Belemnite (VPDB)	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$
	$^{13}\text{C}$	0,01107800	0,009630-0,011470		0,0112021
Enxofre	$^{32}\text{S}$	0,95040740	0,944540-0,952810	Canyon Diablo Troilite (CDT)	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$
	$^{33}\text{S}$	0,00748690	0,007300-0,007930		0,0045201
	$^{34}\text{S}$	0,00429599	0,039760-0,047340		

trabalho de Craig (1961a,b) é talvez o mais frequentemente citado em Hidrologia isotópica, pois fornece uma referência para a interpretação e proveniência de águas subterrâneas. A observação chave é que águas isotopicamente empobrecidas são associadas a regiões frias e águas enriquecidas são encontradas em regiões quentes (Fig. 2).

As diferenças nas pressões de vapor de  $H_2^{18}O$  e  $^2HH^{16}O$  implica em enriquecimentos desproporcionais na fase aquosa durante a evaporação. Sob condições de equilíbrio, o enriquecimento de  $^2H$  é aproximadamente oito vezes maior que o de  $^{18}O$  (Majoube 1971). Já, em condições de não-equilíbrio, as medidas de fracionamento isotópico produzem valores discrepantes, sendo a umidade (h), a temperatura superficial e a velocidade dos ventos (i.e. próximo à superfície da água) fatores que dificultam o equilíbrio químico.

Quando a umidade relativa é alta, o fluxo de água do líquido para vapor e do vapor para o líquido são aproximadamente iguais, uma condição que promove uma mistura necessária para alcançar o equilíbrio. Já quando a umidade decresce, o fluxo de água do líquido para o estado de vapor se torna dominante. Sob essas condições, o equilíbrio não ocorre.

Sob condições de não-equilíbrio em uma massa de vapor inicial (i.e. fracionamento cinético ou Rayleigh), o condensado é continuamente removido do sistema na forma de sucessivas precipitações, não havendo mais a possibilidade de um reequilíbrio entre as duas fases durante a separação. Assim, o valor  $\delta$  do vapor remanescente torna-se progressivamente empobrecido no isótopo pesado com o aumento do grau de condensação (Fig.3).

A Equação 2 e a Figura 2 apresentam uma excelente relação linear entre os valores  $\delta^2H$  e  $\delta^{18}O$  para águas meteóricas. Nela, o coeficiente angular de valor 8 (oito) é invariante, mas o coeficiente linear é representado por um parâmetro denominado de excesso de deutério (d) proposto por

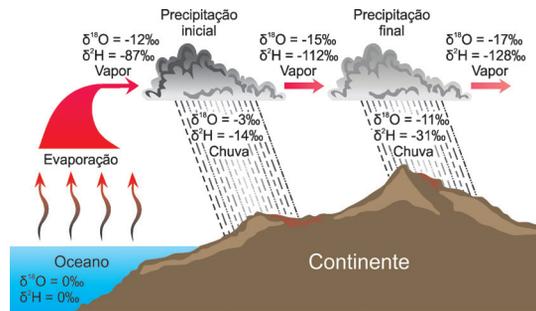


Figura 3. Esquema ilustrando o processo de fracionamento cinético (Rayleigh) e o aumento do fracionamento de  $^{18}O$  e  $^2H$  na chuva à medida que ela avança sobre o continente (modif. de Hoefs 1997)

Dansgaard (1964) (Equação 4), sendo controlado por efeitos cinéticos associados com a evaporação da água na superfície dos oceanos ou continentes e aumenta com o déficit de umidade nas massas de ar oceânicas (Merlivat & Jouzel 1979). A ideia principal é que as chuvas em meses de verão apresentam valores  $\delta$  mais elevados do que as chuvas relacionadas a meses de inverno, devido a diferenças na temperatura sazonal do ar.

$$(4) d = \delta^2H - 8 \cdot \delta^{18}O$$

O efeito da evaporação é conduzido pela água residual para valores isotópicos mais elevados, com a declividade  $\delta^2H/\delta^{18}O$  menor que 8 (Gonfiantini et

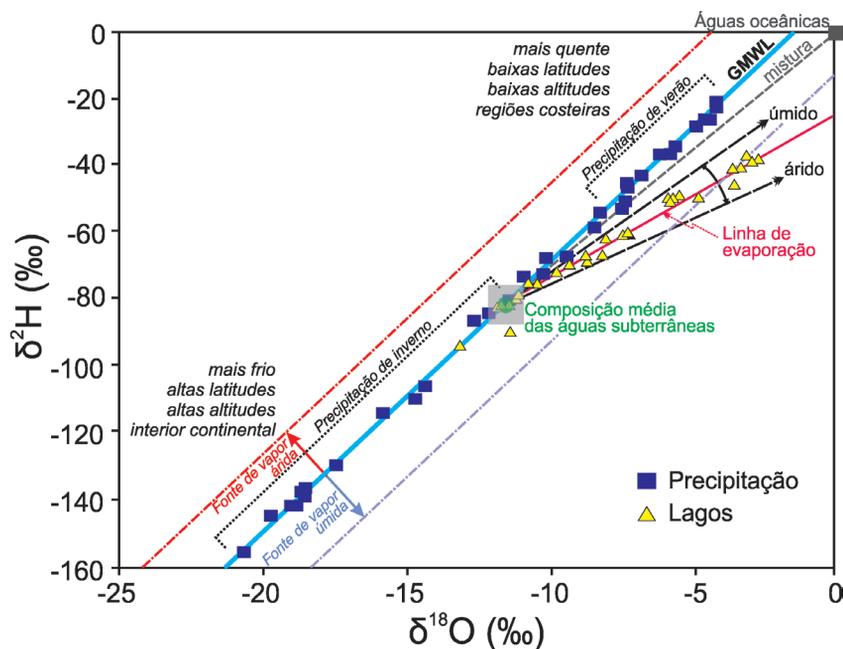


Figura 4. Composição isotópica ( $\delta^2H$  e  $\delta^{18}O$ ) da precipitação e amostras de um lago em Wisconsin Setentrional (EUA). As amostras de precipitação definem a linha de água meteórica local (LMWL) ( $\delta^2H = 8,03 \cdot \delta^{18}O + 10,95$ ), praticamente idêntica à GMWL. As amostras do lago são representadas ao longo da linha de evaporação com uma declividade de 5,2 que intersecta a LMWL na composição média local da água subterrânea (modif. de Kendall et al. 1995)

al. 1976). Em geral, a água residual com composição isotópica que se situa à direita da GMWL resulta em um vapor à esquerda da GMWL, produzindo um excesso de deutério (d). Dansgaard (1964) descreveu a evaporação das chuvas como um efeito quantidade na composição isotópica da precipitação sendo melhor observado em regiões áridas.

No gráfico  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta^2\text{H}$ , as águas evaporadas a partir de superfícies abertas (e.g. lagos) ou misturadas, se posicionam abaixo do GMWL ao longo de uma trajetória com coeficiente angular entre 2 e 5. A inclinação da linha de evaporação e a evolução isotópica do reservatório são fortemente dependentes das condições de umidade sob a qual ocorre a evaporação, da temperatura e da velocidade dos ventos (Clark & Fritz 1997), com os declives mais baixos encontrados em regiões áridas (Fig.4).

A posição das águas meteóricas nas LMWL é controlado por uma série de processos que incluem: (i) a temperatura (i.e. controla a variação sazonal dos isótopos na precipitação); (ii) a trajetória das massas de ar sobre os continentes (i.e. precipitações litorrâneas são enriquecidas, enquanto que àquelas no interior continental são empobrecidas e com fortes diferenças sazonais), (iii) latitude (i.e. precipitações em altas latitudes são empobrecidas em relação às de baixas latitudes) e; (iv) elevação de massas de ar sobre feições topográficas (i.e. com aumento da altitude, e temperaturas médias mais baixas, a precipitação será isotopicamente mais deplecionada). Cada um desses fatores determina um efeito específico na composição isotópica da precipitação (Clark & Fritz 1997, Kendall & Doctor 2005).

## Aplicação dos isótopos estáveis na Hidrologia

O uso dos isótopos na Hidrologia é baseado no conceito geral de “rastreamento”. Os isótopos estáveis possuem uma vantagem sobre os traçadores artificiais pois facilitam o estudo de vários processos hidrológicos em escala temporal e espacial através de sua distribuição nas águas naturais (Clark & Fritz 1997). Já a aplicação dos traçadores artificiais (e.g. compostos orgânicos e inorgânicos) é eficaz, geralmente, para aplicações locais e específicas (Fekete et al. 2006). Assim, a metodologia de

isótopos estáveis é única em estudos regionais de recursos hídricos para obtenção das características espaciais dos sistemas hidrológicos, tais como: (i) origem e mecanismos de recarga das águas subterrâneas; (ii) interconexão entre aquíferos; (iii) interação entre água superficial e subterrânea; (iv) salinização das águas subterrâneas; (v) contaminação dos recursos hídricos, dentre outros.

## Origem e mecanismos de recarga das águas subterrâneas

Uma das principais aplicações dos isótopos estáveis se relaciona com a origem ou recarga das águas subterrâneas. Os valores  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  refletem os valores das precipitações médias locais que são modificados pelo processo de fracionamento que alteram os valores isotópicos antes que a água alcance a zona saturada (Gat & Tzur 1967). Considerando que apenas uma pequena porcentagem da precipitação (i.e., aproximadamente 20%) alcança o lençol freático, o sinal meteórico nas águas subterrâneas pode ser significativamente modificado (Pimentel et al. 2000; Barbosa 2017). Estes processos incluem: (i) evaporação da chuva durante a infiltração; (ii) recarga seletiva (i.e. somente a partir de grandes tempestades ou durante o degelo); (iii) interceptação da água da chuva (DeWalle & Swistock 1994) e neve (Claassen & Downey 1995) pela cobertura vegetal; (iv) troca de água de infiltração com vapor atmosférico (Kennedy et al. 1986) e; (v) diversos processos pós-depositivos (e.g. fusão diferencial de neve acumulada).

Em geral, os valores  $\delta$  da água subterrânea sofrerão mudanças apenas por mistura com águas de diferentes composições isotópicas. Nesse contexto, os efeitos homogeneizantes da recarga e processos dispersivos produzem águas subterrâneas

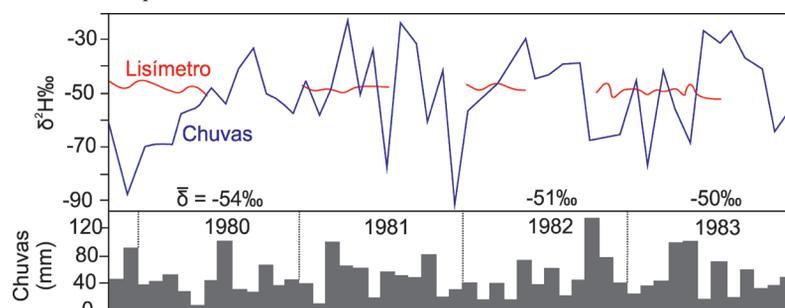


Figura 5. Variações sazonais de  $\delta^2\text{H}$  na precipitação e atenuação durante o movimento para 5 m de profundidade em calcários não-saturados, na região de Fleam Dyke, Inglaterra Oriental (modif. de Darling & Bath 1988)

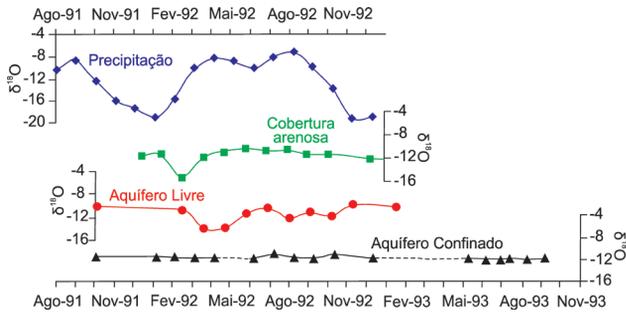


Figura 6. Atenuação da variação sazonal em diferentes aquíferos. Os aquíferos livres retêm as variações sazonais, os quais são removidos por misturas advectivas nos aquíferos confinados pelas argilas (modif. de Velderman 1993)

com valores isotópicos que abordam uma uniformidade no tempo e no espaço, se aproximando de um reflexo amortecido da precipitação ao longo de um período de escala anual (Brinkmann et al. 1963). Isso implica que as variações sazonais nos isótopos são atenuadas durante o movimento da água através da zona não-saturada, o qual corresponde a uma importante zona de mistura.

Darling & Bath (1988) descreveram as variações isotópicas utilizando lisímetros na zona não-saturada em um período de quatro anos. Neste trabalho, as variações sazonais têm sido atenuadas para menos que 5% do observado na precipitação, em uma profundidade de aproximadamente 5 metros (Fig. 5). Outro exemplo é verificado em rochas carbonáticas de Ontário oriental (Canadá) onde foi observado uma atenuação das variações sazonais de  $^{18}\text{O}$  (Fig. 6). O monitoramento foi realizado para águas subterrâneas em coberturas arenosas, aquíferos livres e confinados (Valderman 1993).

Os resultados indicam que as variações sazonais são crescentemente atenuadas nos aquíferos mais profundos. Os valores médios de  $\delta^{18}\text{O}$  na precipitação são enriquecidos em relação àqueles encontrados nas águas subterrâneas. Essa diferença é atribuída ao tempo de recarga, com uma dominância durante os períodos frios do ano, quando a precipitação é empobrecida em  $^{18}\text{O}$ . As precipitações no verão podem ser significativas, mas não contribuem igualmente com a recarga por causa do efeito da evapotranspiração. Já as águas subterrâneas profundas são mais antigas e apresentam um maior tempo de residência. Nesses aquíferos, os valores  $\delta$  irão refletir as condições climáticas passadas, existentes no momento de ocorrência da recarga. Os aquíferos confinados, com porosidade relativamente alta, são os melhores sistemas de águas subterrâneas para a preservação dos sinais de paleorecarga na composição isotópica da água subterrânea. Neles, os isótopos fornecem uma distinção entre a

recarga moderna e aquelas ocorridas de uma outra fonte ou em algum momento no passado.

Diversos autores aplicaram isótopos estáveis na identificação de paleorecarga de águas subterrâneas (e.g. Fontes 1981, Dutton & Simpkins 1989, Fontes et al. 1991, 1993, Dea'k & Coplen 1996, Coplen et al. 2000, Bajjali & Abu-Jaber 2001). O princípio fundamental é que a precipitação formada sob condições mais frias e úmidas do que o atual refletirá nas águas subterrâneas antigas que terão valores  $\delta$  e de excesso de deutério (d) significativamente menores (Merlivat & Jouzel 1979). Já as mudanças climáticas em regiões áridas são, muitas vezes, prontamente reconhecidas em paleoáguas. Em síntese, fortes variabilidades na umidade ocasionam grandes mudanças no excesso de deutério (d) e consequentemente na posição vertical da LMWL (Clark & Fritz 1997).

Em regiões áridas, o conteúdo isotópico das águas subterrâneas apresenta uma forte assinatura do efeito de evaporação. O processo de evaporação anterior a recarga pode ocorrer durante o escoamento superficial ou através da zona não-saturada. As diferenças na quantidade de evaporação, conforme verificado nos valores isotópicos, podem ser utilizadas para determinar o tempo e a área-fonte da recarga (Clark & Fritz 1997). A evaporação é indicada em gráficos  $\delta^2\text{H}$  contra  $\delta^{18}\text{O}$  por meio de pontos que definem uma linha que diverge da MWL. A declividade das linhas de amostras evaporadas varia tipicamente de 2 a 6.

Essa relação é verificada nos estudos hidrogeológicos realizados em Argélia por Gonfiantini et al. (1974). Nessa região, as águas subterrâneas

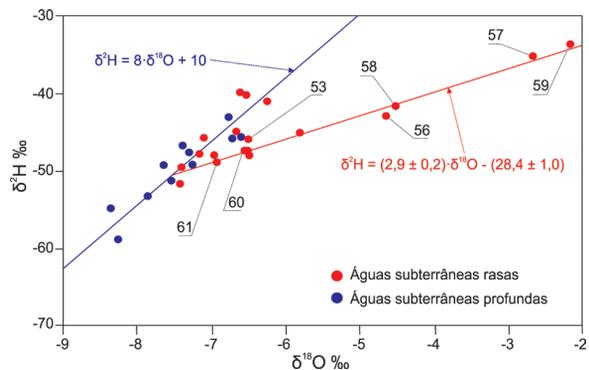


Figura 7. Gráfico  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$  de amostras de águas subterrâneas rasas e profundas em uma bacia de drenagem na Argélia (África Setentrional). Os números se referem a poços perfurados com alto teor de sais em áreas cujo lençol freático é muito raso, nos quais os valores  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  são utilizados para calcular a equação da linha que situa-se abaixo da MWL (Meteoric Water Line). Esses valores foram afetados pela evaporação da zona vadosa (modif. de Gonfiantini et al. 1974)

são derivadas de aquíferos rasos e profundos. Algumas amostras das águas no aquífero raso são posicionadas em uma linha de evaporação abaixo da LMWL (Fig. 7). Essas amostras foram coletadas em locais onde o lençol freático é muito próximo à superfície e a evaporação ocorre diretamente na zona vadosa. A reta de regressão atribuída aos processos de evaporação se intercepta com a LMWL em um ponto que representa a composição isotópica da água antes do enriquecimento por evaporação.

Um exemplo de evaporação das águas durante a recarga em aquíferos aluviais é verificado no Sultanato de Omã (Clark 1987). Amostras de precipitação meteórica e escoamento superficial foram coletadas em uma das raras ocorrências de chuvas, incluindo duas tempestades de verão e um evento principal de inverno (Fig. 8). As principais diferenças foram observadas entre as chuvas de verão (i.e. convectivas, de curta duração e alta intensidade) e de inverno (i.e. sistemas de baixa pressão principais provenientes do oeste). A forte evaporação observada nas recargas do verão ocorre devido ao escoamento superficial das águas sobre uma superfície aberta e quente, acarretando em uma forte evaporação e na declividade da reta menor que 5. No entanto, evidências menores de evaporação são observadas nas chuvas de inverno, cujas amostras são posicionadas próximas a LMWL. Esse tipo de chuva, de maior intensidade e duração, ocorre sob condições de temperaturas mais baixas.

Fato similar foi observado nas águas subterrâneas do norte de Omã, às quais refletem essas diferenças nos padrões de precipitação (Fig. 9). As águas dos aquíferos carbonáticos mostram um enriquecimento mínimo com a evaporação, sendo dominados pela recarga das chuvas de inverno. Por outro lado, as águas subterrâneas rasas de aquíferos aluviais possuem um enriquecimento por evaporação que indica uma recarga pela ação das chuvas de verão. O deslocamento dos valores isotópicos em relação à MWL é um reflexo das perdas por evaporação, embora o sinal isotópico das águas subterrâneas sejam uma mistura de vários eventos de recarga (Clark et al. 1989).

Apesar da forte evaporação verificada em regiões áridas, é possível que águas subterrâneas formadas recentemente possam ter conteúdos isotópicos próximos à GMWL (Fig. 10).

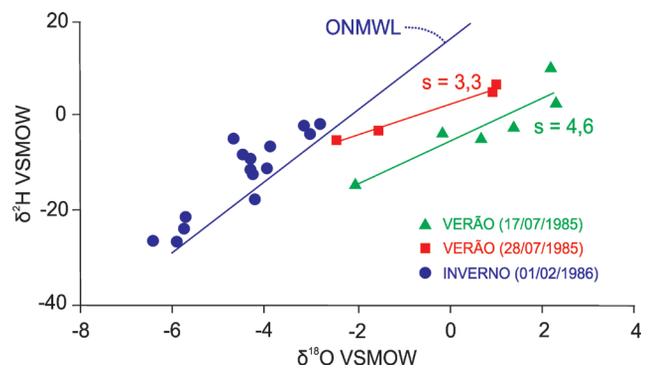


Figura 8. Composição isotópica de eventos de escoamento superficial em três períodos chuvosos no norte de Omã. As linhas de regressão para as chuvas de verão (com declividades indicadas) mostram uma forte tendência de evaporação em umidades menores que 50%. A linha de água meteórica local do norte de Omã (ONMWL) é definida como  $\delta^2\text{H} = 7,5 \cdot \delta^{18}\text{O} + 16,1$  (modif. de Clark 1987)

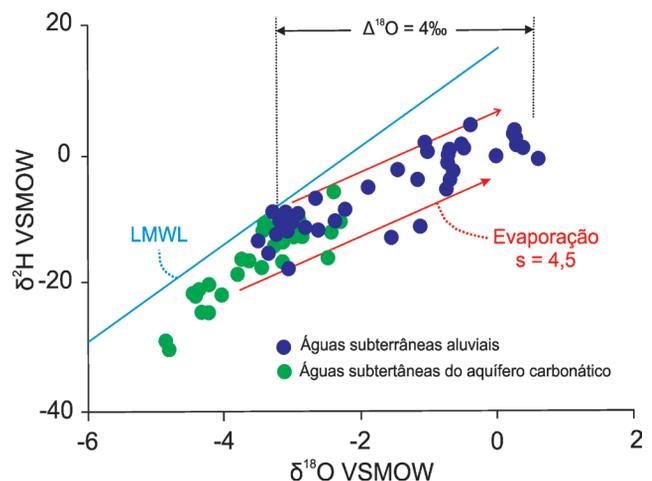


Figura 9. Águas subterrâneas de aquíferos carbonáticos fraturados e aluviais na região setentrional de Omã. As águas subterrâneas aluviais têm experimentado altos enriquecimentos isotópicos por evaporação (modif. de Clark et al. 1989)

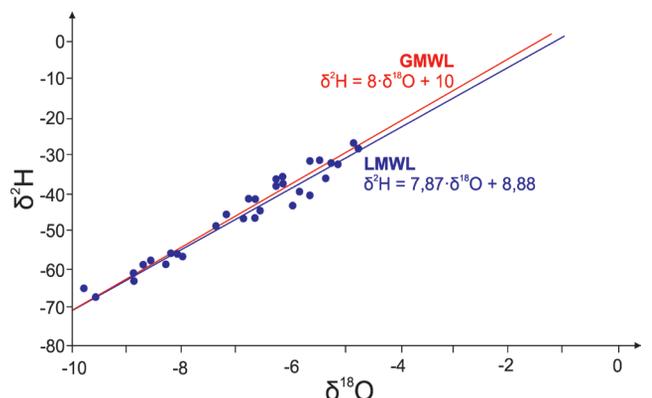


Figura 10. Relação entre  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  para as águas subterrâneas do aquífero Botucatu. A LMWL é próxima da GMWL, evidenciando que a recarga ocorre principalmente por infiltração da precipitação (modif. de Kimmelman et al. 1989)

Essa similaridade indica que a recarga das águas ocorre principalmente por infiltração direta da precipitação. Um exemplo é o estudo da recarga de água subterrânea no aquífero Botucatu na porção brasileira da Bacia do Paraná (Kimmelman et al. 1989). Nele, os perfis de solo mostram uma pequena evaporação e as águas subterrâneas apresentam praticamente nenhum enriquecimento isotópico. Nesse caso, macroporos e canais de fluxo preferenciais na zona não-saturada permitem um rápido movimento da água para o lençol freático e uma mistura muito limitada, com as águas enriquecidas sendo encontradas somente nas partes mais superiores do aquífero (Mathieu & Bariac 1996).

Em áreas de relevo acidentado, os valores isotópicos se relacionam à altitude de recarga. Nesse contexto, o resfriamento orográfico experimentado pelas massas de ar é representado por um empobrecimento progressivo dos valores  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  com o aumento da altitude. Um estudo realizado em Gran Canaria, uma ilha montanhosa localizada ao longo da costa da Espanha, produziu uma forte correlação entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  com a altitude (Fig. 11). Os gradientes isotópicos para essa área são  $-0,13 \cdot \delta^{18}\text{O}$  e  $-1,0 \cdot \delta^2\text{H}$  por 100 metros de elevação para o sistema de fluxo norte e  $-0,24 \cdot \delta^{18}\text{O}$  e  $-1,2 \cdot \delta^2\text{H}$  por 100 metros de elevação para o sistema de fluxo sul. Dessa forma, a obtenção de valores  $\delta$  em amostras de águas subterrâneas permite a estimativa da elevação da zona de recarga (Gonfiantinni et al. 1976).

### Interconexão de aquíferos

A dinâmica de fluxo e a contaminação das águas subterrâneas podem ser influenciadas por interligações hidráulicas entre aquíferos (i.e. drenança). Em algumas circunstâncias, as conexões hidráulicas existem naturalmente. Em outras, são provocadas por intensa exploração, que induz uma interconexão entre as águas subterrâneas de aquíferos sobrepostos e limitados por aquitardes. Abordagens hidrogeológicas para este problema requerem bons mapas piezométricos e testes de bombeamento de poços tubulares. Nesse contexto, a aplicação dos isótopos  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  são comuns em casos de drenança vertical, quando os aquíferos apresentam composições isotópicas diferentes. Já quando os sistemas possuem composições isotópicas similares, são utilizados isótopos radiogênicos, tais como  $^3\text{H}$  e  $^{14}\text{C}$  e estáveis, a exemplo de  $^{13}\text{C}$  e  $^{34}\text{S}$  (Payne 1988).

No estudo dos sistemas de águas subterrâneas

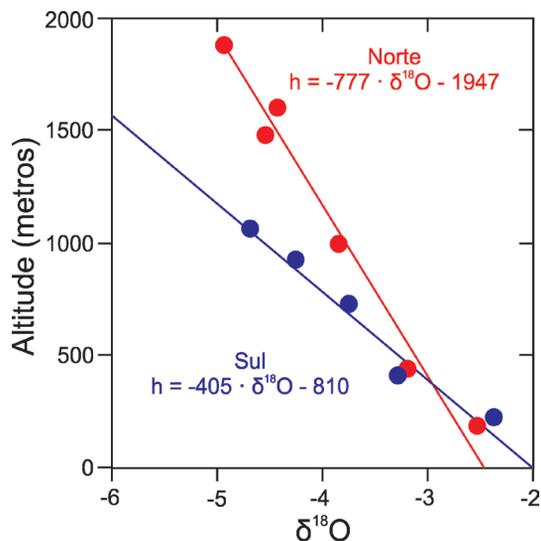


Figura 11. Correlação entre a  $\delta^{18}\text{O}$  e a altitude para amostras de água subterrânea na zona norte e sul da ilha de Gran Canaria (modif. de Gonfiantinni et al. 1976)

no sudoeste do Qatar, Yurtsever & Payne (1978) identificaram uma drenança vertical ascendente da água salobra de um aquífero confinado profundo para um aquífero raso. O teor médio de  $\delta^{18}\text{O}$  das águas subterrâneas rasas é de  $-2,32 \pm 0,26\text{‰}$ . Este valor representa a quantidade de  $\delta^{18}\text{O}$  da recarga atual, baseado na presença de  $^3\text{H}$  (i.e. recarga recente) e na similaridade desse valor com a média de  $\delta^{18}\text{O}$  da precipitação (e.g. nas proximidades de Bahrain, com exceção dos valores de precipitação caracterizados por fortes efeitos de evaporação). Já o valor médio de  $\delta^{18}\text{O}$  para o aquífero profundo foi estimado em  $-5,13 \pm 0,04\text{‰}$ . As composições isotópicas de alguns poços rasos amostrados na região sudoeste do Qatar são bastante similares daqueles encontrados no aquífero profundo, indicando a existência de uma drenança vertical ascendente entre esses sistemas. Os demais poços apresentam composições que refletem uma mistura entre recarga local e drenança do aquífero profundo. No entanto, alguns valores foram deslocados para a direita da linha de mistura definida pela recarga local e o aquífero profundo, devido à participação da água do mar no processo de mistura entre os dois componentes (Fig. 12).

Gonfiantinni et al. (1974) apresentou um exemplo da utilização dos isótopos estáveis na identificação de processos de drenança vertical entre aquíferos, no sul da Tunísia, próximo ao Golfo de Gabès. Nesta área, os arenitos eocretáceos do aquífero Intercalaire Continental (CI), que se estende por toda porção setentrional do Saara, é sobreposto por margas e pelo aquífero Complexo Terminal

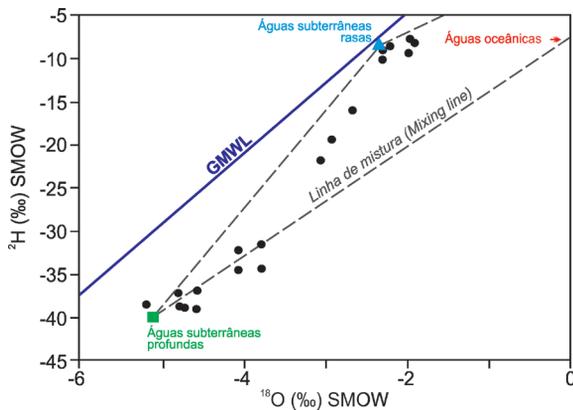


Figura 12. Composição isotópica ( $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ ) das águas subterrâneas rasas e profundas no sudoeste do Qatar, destacando uma linha de mistura entre três componentes (modif. de Yurtsever & Payne 1978)

(CT), composto por calcários e arenitos. Esses aquíferos são interconectados por um sistema de falhas. A drenança é bem caracterizada a partir das composições isotópicas médias contrastantes entre os dois reservatórios e por uma linha de mistura entre esses componentes (Fig. 13).

### Interação entre água superficial e subterrânea

Os isótopos estáveis proporcionam um método para a identificação inequívoca do transporte de uma massa real de água, uma vez que são parte da própria molécula da água. Nos sistemas hidrológicos, é importante o conhecimento das proporções dos diferentes componentes de recarga de modo a aumentar o fornecimento sustentável de água potável e evitar a poluição a partir da infiltração de fontes de águas superficiais contaminadas.

As águas subterrâneas consistem, muitas vezes, em uma mistura de recarga de águas superficiais (e.g. lagos ou rios) e precipitação local. Já as águas superficiais possuem dois componentes principais: (i) águas meteóricas; e (ii) as águas subterrâneas (Hursh & Brater 1941, Hewlett & Higgert 1967). As contribuições relativas destas diferentes fontes em uma bacia hidrográfica, depende da sua configuração física (e.g. topografia, tipo e profundidade do solo, vegetação, rede de fraturas, etc.), dos parâmetros climáticos (e.g. precipitação, variações sazonais de precipitação, temperatura, evapotranspiração potencial, etc.), e das atividades humanas (e.g. barragens, irrigação, etc.).

Os valores  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das águas superficiais refletirão a forma como as quantidades relativas e composições isotópicas da precipitação e das águas subterrâneas variam com o tempo. As variações isotópicas sazonais serão maiores em rios

onde as águas se originam da precipitação recente e menores quando as águas subterrâneas são a fonte dominante. Em geral, a medida que a área da bacia aumenta, as composições isotópicas das águas superficiais são cada vez mais afetadas pela evaporação (Gat & Tzur 1967).

Uma grande incerteza na modelagem hidrológica de bacias tem sido a quantificação das contribuições de água e solutos dos vários reservatórios hidrológicos. A técnica clássica de separação de hidrogramas possibilita a identificação da parcela de contribuição do fluxo de base por escoamento subterrâneo ou águas meteóricas. O princípio básico é que se as composições isotópicas das fontes de água que contribuem com a vazão durante os períodos de alto escoamento são conhecidos e diferentes, então as quantidades isotópicas relativas de cada fonte podem ser determinadas. A separação de hidrogramas com base em isótopos estáveis envolve um modelo de mistura de dois componentes de fluxo (Hursh & Brater 1941, Pearce et al. 1986, Pearce 1990).

O caráter isotópico da água superficial, em um determinado local, representa uma integração das

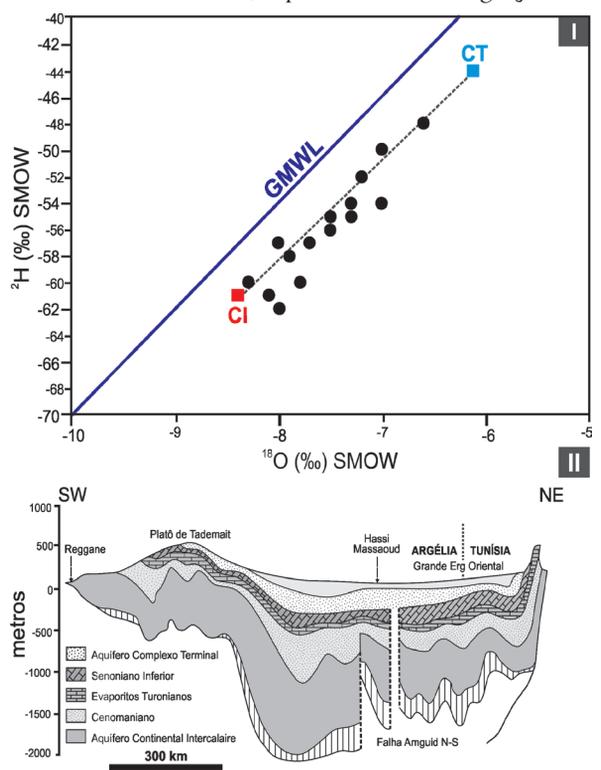


Figura 13. Relação  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  para as águas subterrâneas do sul da Tunísia, mostrando o processo de drenança do aquífero Continental Intercalaire (CI) para o Complexo Terminal (CT) (I) e seção hidrogeológica esquemática com a disposição espacial dos aquíferos (II) (modif. de Gonfiantinni et al. 1974, Chaib & Kherici 2014)

descargas de águas meteóricas/degelo e subterrâneas. Durante condições de escoamento de base, a maior parcela das águas em um rio é representada por água subterrâneas. Já em eventos de tempestade e degelo, novas águas são adicionadas ao escoamento. Logo, se esses componentes são química e isotopicamente diferentes, o fluxo é modificado pela adição dessas novas águas e a extensão dessa mudança é função das contribuições relativas de ambos componentes. Essa, a qualquer momento, pode ser calculada por meio das equações de equilíbrio de massa para os fluxos de água, desde que as concentrações dos diferentes componentes (e.g. águas meteóricas/degelo, águas subterrâneas e o fluxo total) sejam conhecidas (Pearce et al. 1986).

$$(5) Q_s = Q_o + Q_n$$

$$(6) C_s Q_s = C_o Q_o + C_n Q_n$$

onde Q é a vazão de escoamento, C se refere à concentração do componente específico, e os subscritos “s”, “o”, e “n” indicam o escoamento total, os componentes antigos e recentes de água, respectivamente.

Embora a abordagem de um modelo simples de mistura de dois componentes em uma separação hidrográica não identifique diretamente os mecanismos reais de geração do escoamento total, possibilita, por vezes, que o hidrólogo avalie a importância de um dado processo de conversão em uma bacia. Por exemplo, se um mecanismo de rápida conversão é dominante (e.g. escoamento superficial ou subsuperficial através de macroporos), o conteúdo isotópico refletirá principalmente águas recentes no escoamento total. Por outro lado, se um mecanismo de conversão lenta predomina (e.g. fluxo subsuperficial Darciano), o conteúdo isotópico deve indicar em sua maioria águas antigas no escoamento total (Sklash & Farvolden 1979).

Sklash & Farvolden (1982) enumeraram quatro suposições que devem ser consideradas para separações isotópicas de hidrogramas confiáveis: (i) o aporte de águas recentes e antigas pode ser caracterizado por um único valor isotópico ou variações no seu conteúdo isotópico, se determinado; (ii) o conteúdo isotópico do componente antigo é significativamente diferente dos componentes recentes; (iii) as contribuições de água da zona vadosa para o escoamento são insignificantes ou devem ser contabilizados (e.g. se isotopicamente diferente das águas subterrâneas, nesse caso, deve-se utilizar um traçador adicional); e (iv) as contribuições do

armazenamento de água de superficial (e.g. canais de armazenamento, lagoas, pântanos, etc.) para o escoamento são insignificantes.

A utilidade das equações de mistura para um período de alto escoamento é função principalmente da magnitude  $\delta_o - \delta_n$  em relação ao erro analítico das medições isotópicas e na medida que as hipóteses anteriormente citadas são válidas (Pearce et al. 1986; Genereux 1998). As quantidades relativas dos componentes antigos e recentes no escoamento total de uma bacia são afetadas por vários parâmetros ambientais, tais como: tamanho da bacia, espessura do solo, relação entre a taxa de precipitação e de infiltração, declividade das encostas da bacia hidrográica, vegetação, condições de umidade, permeabilidade do solo, quantidade de macroporos, capacidade de armazenamento da bacia, etc.

A Figura 14 ilustra um exemplo de separação isotópica de hidrogramas de dois componentes em quatro captações na bacia hidrográica do rio Sleepers, Vermont (EUA) (Shanley et al. 2001). Durante os períodos de degelo, a água subterrânea

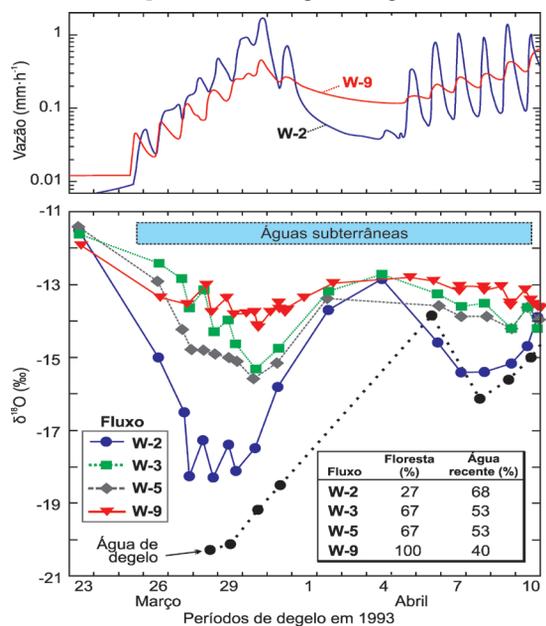


Figura 14. Amostras de quatro sistemas de fluxo na bacia hidrográica do rio Sleepers, Vermont (EUA), que possuem valores  $\delta^{18}O$  intermediários entre as composições das águas subterrâneas e águas de degelo coletadas em lisímetros. Flutuações diurnas na descarga correlacionadas com variações em  $\delta^{18}O$ , especialmente em W-2. W-2, uma bacia hidrográica e agrícola de 59 ha, mostra uma maior contribuição do degelo do que as outras três bacias hidrográicas. As três captações mistas agricultura/florestada - W-9 (47 ha), W-3 (837 ha), e W-5 (11.125 ha) – apresentam contribuições crescentes de novas águas de degelo com o aumento da área da bacia (modif. de Shanley et al. 2001)

apresenta um valor  $\delta^{18}\text{O}$  aproximadamente constante de  $-11,7 \pm 0,3\text{‰}$ , enquanto que as águas de degelo coletadas em lisímetros instalados na neve varia de  $-20\text{‰}$  a  $-14\text{‰}$ . As amostras de escoamento superficial tiveram valores  $\delta^{18}\text{O}$  intermediários entre o degelo e as águas subterrâneas. A separação de isótopos de dois componentes demonstrou que a contribuição das águas de degelo no escoamento total variou de 41% a 74% e geralmente aumenta com o tamanho de captação (i.e. 41-11.125 ha).

### Salinização das águas subterrâneas

A presença de água salina em um aquífero é classicamente estabelecida por intermédio da medição da condutividade elétrica ou por análise química. Técnicas isotópicas podem ser utilizadas para distinguir a importância dos seguintes processos que podem conduzir à salinização das águas subterrâneas: (i) lixiviação dos sais pela água em percolação; (ii) intrusão, presente ou passada, de corpos de água salgada (e.g. água do mar, água de superfície salobra ou salmouras); e (iii) concentração de sais dissolvidos por evaporação (Fontes & Edmunds 1989).

O aumento da salinidade nos principais aquíferos utilizados para abastecimento de água em

regiões áridas e semi-áridas fornece uma evidência da deterioração da qualidade da água. Sua análise química pode contribuir para a solução destes problemas, mas também, as propriedades conservadoras dos isótopos  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  da molécula de água em combinação com algumas das espécies iônicas presentes, em particular cloreto, sugere possíveis origens para a salinidade e, por conseguinte, a identificação da sua causa primária. Se a intrusão da água do mar é a causa principal da salinidade e, conseqüentemente, ocorre uma variação de salinidade no aquífero, então os valores  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  das amostras de água subterrânea se posicionarão sobre uma linha de mistura entre a composição isotópica da água do mar e da água subterrânea (Yurtsever 1997).

Yurtsever & Payne (1978) investigaram a origem da salinidade em um aquífero calcáreo eocênico raso e não-confinado na península do Qatar. A possível fonte da salinidade crescente nas águas subterrâneas rasas seria, provavelmente, a invasão direta da água do mar, devido a uma superexploração do aquífero e/ou uma drenança a partir do aquífero regional semi-confinado subjacente que contém água salobra. O resultado das análises isotópicas juntamente com dados hidroquímicos

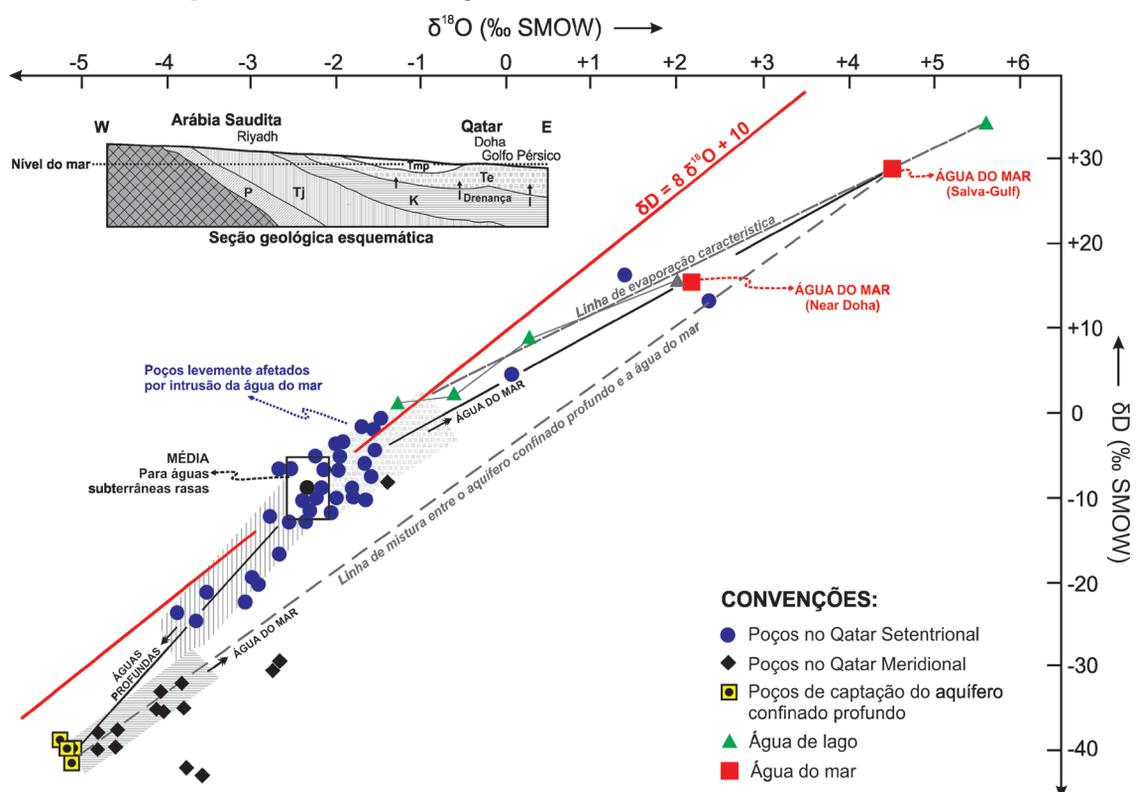


Figura 15. Origem da salinidade determinada por meio da relação  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  nas águas subterrâneas da Península do Qatar (modif. Yurtsever & Payne 1978)

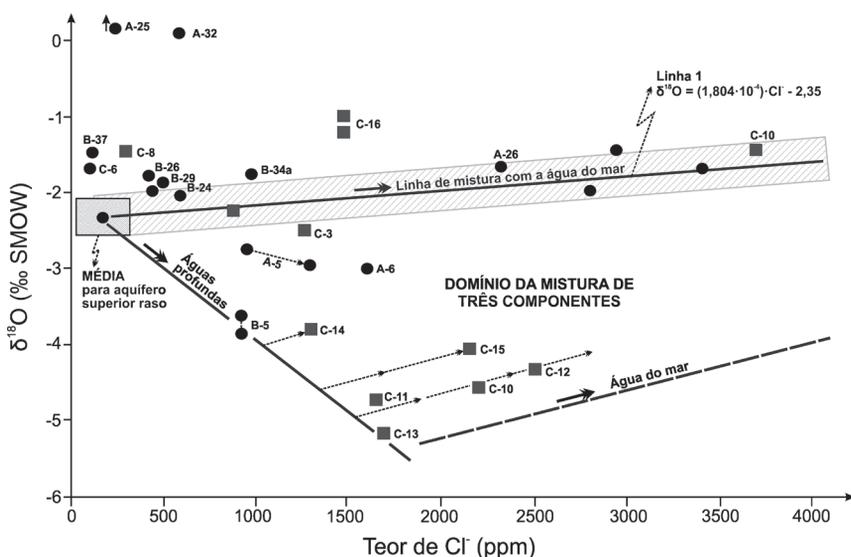


Figura 16. Relação  $^{18}\text{O}-\text{Cl}^-$  para águas subterrâneas na Península Qatar (modif. Yurtsever & Payne 1978)

indicaram que a intrusão direta da água do mar no aquífero não-confinado raso é evidente e a contribuição de água derivada do aquífero regional profundo e salobro na porção meridional da península é parcialmente responsável pelo aumento na salinidade, evidenciando um processo de mistura entre três componentes (Figs. 15 e 16). O estudo destaca a importância do uso dos isótopos estáveis, nos casos de contribuição de múltiplas fontes com a salinização das águas subterrâneas, onde somente dados hidroquímicos não permitiriam a identificação da causa principal da salinização.

### Contaminação das águas subterrâneas

A poluição por contaminantes antropogênicos é um dos maiores desafios na gestão dos recursos hídricos. Os isótopos podem ser utilizados para rastrear a trajetória dos poluentes nos aquíferos, prever sua distribuição espacial e mudanças temporais. Esta informação é fundamental, a fim de compreender a origem de contaminantes, avaliar a sua escala e migração e planejar sua mitigação.

A crescente preocupação sobre o perigo potencial no fornecimento de água em regiões com larga utilização de produtos químicos agrícolas, merece atenção para a mobilidade de vários solutos, especialmente nitratos e pesticidas em sistemas hidrológicos rasos (Madison & Brunett 1984; Spalding & Exner 1993). Nas últimas décadas, as concentrações de nitrato nas águas de abastecimento público subiram acima dos níveis aceitáveis em muitas áreas do mundo, grande parte como resultado do uso

excessivo de fertilizantes e contaminação por dejetos humanos e animais (Hallberg 1986).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos estabeleceram um limite de 10 mg/L de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) para a água potável. Altas concentrações de nitrato em rios e lagos podem causar a eutrofização dos mananciais, muitas vezes seguida de mortandade dos ecossistemas aquáticos, devido

à falta de oxigênio, além de representar riscos à saúde, especialmente às crianças, que podem contrair meta-hemoglobinemia. O aumento nas cargas atmosféricas de ácido nítrico e sulfúrico antrópicos têm tornado muitos córregos acidificados. Além disso, mudanças climáticas futuras podem agravar a situação. Contudo, se o nitrato existente na zona de aeração não for dissipado no escoamento, utilizado pelas plantas ou transformado em nitrogênio gasoso ou orgânico pelas bactérias, então o nitrato estará disponível para percolação (Keeney 1986).

Quantificar fontes híbridas de nitrato e identificar transformações de nitrogênio inorgânico no subsolo pode ser dificultada com a utilização de apenas um traçador isotópico (e.x.  $\delta^{15}\text{N}$ ). As composições de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{17}\text{O}$  em nitrato fornecem dois marcadores adicionais no rastreamento do ciclo do nitrogênio. Reações biologicamente mediadas (e.x., assimilação, amonificação, volatilização, nitrificação e desnitrificação) controlam fortemente a dinâmica do nitrogênio no solo. Estas reações, quase sempre, resultam em enriquecimento de  $^{15}\text{N}$  no substrato e, consequentemente, um empobrecimento no produto (Kendall 1998).

Existem dois isótopos estáveis de nitrogênio,  $^{14}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}$ . Como a abundância média de  $^{15}\text{N}$  no ar atmosférico é muito constante 0,366% (Junk & Svec 1958), o ar (AIR) é utilizado como o padrão para relatar valores  $\delta^{15}\text{N}$ . A principal fonte de nitrogênio na maioria dos ecossistemas naturais é a atmosfera ( $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$ ). A maioria dos materiais terrestres possui valores  $\delta^{15}\text{N}$  entre  $-20\text{‰}$  e  $+30\text{‰}$ . As plantas fixadoras de nitrogênio da atmosfera

apresentam  $\delta^{15}\text{N}$  entre 0‰ e +2‰, enquanto que a maioria das plantas possuem valores  $\delta^{15}\text{N}$  na faixa de -5‰ a +2‰ (Fry 1991). Outras fontes incluem fertilizantes produzidos a partir de nitrogênio atmosférico com valores  $\delta^{15}\text{N}$  de  $0 \pm 3$ ‰, e esterco de animais e fossas sépticas com valores de  $\delta^{15}\text{N}$  em nitrato na faixa de +10‰ a +25‰. Nas rochas, as fontes de nitrogênio dispõe-se com valores geralmente insignificantes (Fig. 17).

A avaliação das fontes e ciclicidade no ambiente pode ser auxiliado pela análise da composição isotópica do oxigênio presente no nitrato. A Figura 17 mostra uma variação de quase 80‰ nos valores  $\delta^{18}\text{O}$ , correspondente a um intervalo de apenas 35‰ nos valores  $\delta^{15}\text{N}$ . A maior parte do espectro de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  é oriunda de amostras de precipitação. No entanto, existe uma grande variabilidade nos valores produzidos por nitrificação do amônio e da matéria orgânica, além daqueles presentes nos solos, rios e águas subterrâneas que contêm misturas de nitrato atmosférico e microbiano.

A principal aplicação de  $\delta^{18}\text{O}$  em nitrato têm sido a determinação das contribuições relativas das fontes atmosféricas e àquelas derivadas do solo para aquíferos rasos e pequenos riachos. Esse problema não é solucionado utilizando somente valores  $\delta^{15}\text{N}$ , devido a sobreposição das composições de nitratos no solo e àquelas derivadas da atmosfera. Já em relação aos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em nitrato estas fontes possuem valores muito discrepantes (Fig.17).

Durka et al. (1994) analisaram o nitrato em amostras de precipitação e nascentes para ambos os isótopos (i.e.,  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) em florestas na Alemanha. Nesse trabalho, o valor  $\delta^{18}\text{O}$  de nitrato em nascentes apresentava uma forte correlação com o estado geral de preservação da floresta. Aquelas mais preservadas, apresentam valores inferiores de  $\delta^{18}\text{O}$  e mais próximos da composição de nitrato microbiano. Já as severamente antropizadas mostravam elevados valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , indicativos das principais contribuições de nitrato atmosférico para o sistema.

Em contraste ao estudo de captação em florestas, o nitrato atmosférico parece ser um dos principais contribuintes químicos na vazão de bacias urbanas. Um estudo piloto foi realizado por Ging et al. (1996) para determinação das fontes dominantes de nitrato em águas de enxurradas nas bacias hidrográficas suburbanas em Austin, Texas (EUA). Nela, descobriram que durante o fluxo de base, quando a concentração de cloreto era alta, o nitrato apresentava altos valores de  $\delta^{15}\text{N}$  e baixos de  $\delta^{18}\text{O}$ .

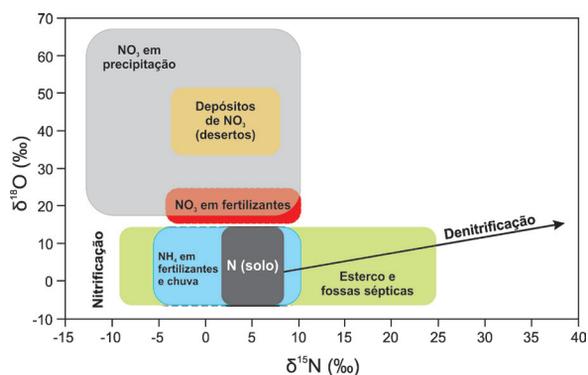


Figura 17. Valores típicos de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  para as principais fontes de nitrato (modif. Kendall 1998).

Em contrapartida, durante as enxurradas, sob baixas concentrações de cloreto, o nitrato mostrava baixos valores  $\delta^{15}\text{N}$  e valores elevados de  $\delta^{18}\text{O}$ .

A forte correspondência entre os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em nitrato durante as modificações nas condições de fluxo, sugere que a composição pode ser explicada por diferentes proporções de dois membros extremos (Fig. 18), uma dominada por nitrato atmosférico ou fertilizantes, que é a principal fonte durante as enxurradas, e o outro uma combinação híbrida de esgotos e outras fontes de nitratos que contribui para o fluxo de base (Silva et al. 2002). Análises recentes de nitrato de grandes rios da bacia do Mississippi têm mostrado que o nitrato atmosférico é uma importante fonte de  $\text{NO}_3^-$  em grandes bacias hidrográficas não-desenvolvidas e urbanas (Battaglin et al. 2001, Chang et al. 2002).

## Conclusões

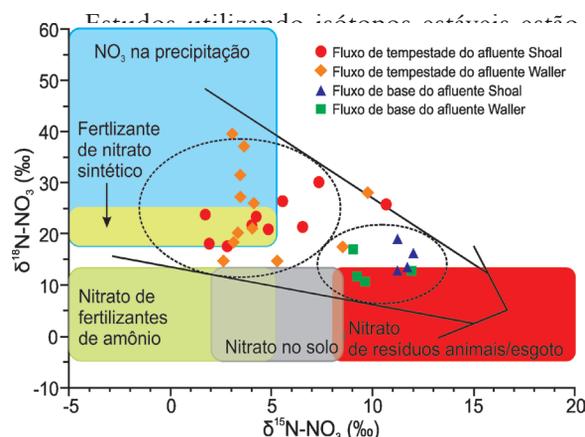


Figura 18. Relação  $\delta^{15}\text{N}$  contra  $\delta^{18}\text{O}$  em nitrato durante condições de fluxo de tempestade e escoamento de base nos riachos Waller e Shoal, Austin, Texas (EUA), sob várias fontes de nitrato. As elipses indicam dois desvios-padrão dos valores médios. As setas apontam na direção do fluxo de base (subsuperfície) (Silva et al. 2002).

plementar estudos hidrológicos tradicionais e em apoio à gestão eficaz dos recursos hídricos. Sua importância em relação aos estudos tradicionais é que os isótopos estáveis fazem parte da própria molécula de água, tornando mais precisas as interpretações da origem e mecanismos de recarga de águas subterrâneas, quantificação das contribuições de água e solutos em reservatórios hidrológicos por meio de separação isotópica de hidrogramas, drenança vertical entre aquíferos, riscos de salinização e contaminação dos recursos hídricos. Nos estudos tradicionais o grau de variação observado é altamente dependente da frequência de amostragem.

Um grande desafio é a utilização da variabilidade como um sinal e não como um ruído, e desenvolver modelos adequados para utilização dos dados. Nos estudos tradicionais, muita confiança foi colocada sobre os isótopos estáveis (e.g.  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ ) na revelação de todas as informações sobre os processos hidrológicos de determinada bacia. Hoje, é reconhecido que a melhor abordagem é combinar o maior número possível de traçadores, incluindo os solutos e seus respectivos isótopos. A integração de dados químicos e isotópicos com modelos hidrológicos e geoquímicos complexos constitui importante fronteira na pesquisa hidrológica.

Ao longo da evolução dos conhecimentos em Hidrologia isotópica tem-se documentado uma considerável heterogeneidade nas composições isotópicas dos diferentes reservatórios (e.g. águas de chuva, de degelo, dos solos, superficiais, subterrâneas e fontes de soluto). Nas últimas décadas, a aplicação dominante de isótopos estáveis nos sistemas hidrológicos rasos têm sido na identificação das fontes de águas e solutos. Geralmente, esses dados são avaliados como modelos de mistura simples para determinação da quantidade de água ou soluto que foi derivado a partir de duas (ou, por vezes, três) fontes de composição constantes.

O uso sustentável dos recursos hídricos é responsabilidade global. Por intermédio do ciclo hidrológico, toda a água na Terra está diretamente afetada por atividades humanas. Ao determinar a rapidez com que a água está em movimento em um meio geológico e em que parte do sistema ocorre a recarga, os isótopos fornecem informações críticas para orientar as decisões de onde extrair a água. Com a perspectiva cada vez mais real de crescente escassez de água, as decisões de como melhor utilizar e administrar o recurso devem ser baseadas em informações confiáveis, de forma a protegê-lo para as gerações futuras.

## Referências

- Bajjali W., Abu-Jaber N. 2001. Climatological signals of the paleogroundwater in Jordan. *J. Hydrol.*, **243**:133-147. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00409-1](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00409-1).
- Barbosa N.S. 2009. *Hidrogeologia do Sistema Aquífero Uruçuia nas bacias hidrográficas dos rios Formoso e Arrojado*. Salvador-Bahia: Inst. Geoc. Univ. Fed. Bahia. 98p. (Dissert. Mestr.).
- Barbosa N.S. 2017. *Hidrogeologia do Sistema Aquífero Uruçuia, Bahia*. Salvador-Bahia: Inst. Geoc. Univ. Fed. Bahia. 168p. (Tese Dout.).
- Battaglin W.A., Kendall C., Chang C.C.Y., Silva S.R., Campbell D.H. 2001. *Chemical and Isotopic Composition of Organic and Inorganic Samples from the Mississippi River and its Tributaries, 1997-98*. In: USGS Water Res. Invest. Report. 01-4095, 57p.
- Berglund M., Wieser M.E. 2011. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **83**:397-410. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-06-02.
- Bigas H. (Ed.) 2012. *The Global Water Crisis: Addressing an Urgent Security Issue*. Papers for the InterAction Council, 2011-2012. Hamilton, Canada: UNU-INWEH.
- Bigeleisen J., Meyer M.G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Physics*, **15**:261-267. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746492>.
- Brinkmann R., Eichler R., Ehhalt D., Munnich K.O. 1963. Über den deuterium-gehalt von nieder-schlags-und grundwasser. *Naturwissenschaften*, **19**:611-612. DOI: 10.1007/BF00632374.
- Chaib W., Kherici N. 2014. Hydrochemistry and geothermometry of an Albian aquifer from Oued Righ region in northeastern Algerian Sahara. *Geothermal Energy*, **2**:3. DOI: 10.1186/s40517-014-0003-3.
- Chang C.C.Y., Kendall C., Silva S.R., Battaglin W.A., Campbell D.H. 2002. Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources and patterns among sites with different land uses in the Mississippi Basin. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **59**:1874-1885. <https://doi.org/10.1139/f02-153>.
- Claassen H.C., Downey J.S. 1995. A model for deuterium and oxygen-18 isotope changes during evergreen interception of snowfall. *Water Resour. Res.*, **31**(3):601-618. DOI: 10.1029/94WR01995.
- Clark I.D. 1987. *Groundwater resources in the Sultanate of Oman: origin, circulation times, recharge processes and paleoclimatology*. Isotopic and geochemical approaches. Univ. Paris-Sud, Orsay, France, 264p (Doctoral thesis).
- Clark I.D., Fritz P. 1989. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York, CRC Press. 328p.
- Clark I.D., Ravencroft P., Fritz P. 1989. Origin and age of coastal groundwaters in Northern Oman. *Natuurwet. Tijdschr.* **70**:75-84.
- Coplen T.B., Herczeg A.L., Barnes C. 2000. Isotope engineering - using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems. In: Cook P., Herczeg A. Eds. 2000. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Norwell, MA, Klüwer Academic. p. 79-110.
- Craig H.C. 1961a. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, **133**:1833-1834. DOI: 10.1126/science.133.3467.1833.
- Craig H.C. 1961b. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**:1702-1703. DOI: 10.1126/science.133.3465.1702.
- Dansgaard, W. 1964. Stable Isotopes in Precipitation. *Tellus*. **16**:436-468. DOI: 10.1111/j.2153-3490.1964.

- tb00181.x.
- Darlin W.G., Bath A.H. 1988. A stable isotope study of recharge processes in the English Chalk. *J. Hydrol.*, **101**:41-46. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(88\)90026-1](https://doi.org/10.1016/0022-1694(88)90026-1).
- Dea'k J., Coplen T.B. 1996. Identification of Pleistocene and Holocene groundwaters in Hungary using oxygen and hydrogen isotopic ratios. In *Isotopes in Water Resources Management*, IAEA, Vienna, vol. 1, 438p.
- Deines P. 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz P., J. Ch. Fontes J.-C. Eds. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, vol. 1, p. 329-406.
- Deines P., Langmuir D., Harmon R.S. 1974. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**:1147-1164. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90010-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90010-6).
- Dewalle D.R., Swistock B.E. 1994. Differences in oxygen-18 content of throughfall and rainfall in hardwood and coniferous forests. *Hydrol. Process.* **8**:75-82. DOI: 10.1002/hyp.3360080106.
- Durka W., Schulze E.D., Gebauer G., Voerkelius S. 1994. Effects of forest decline on uptake and leaching. References of deposited nitrate determined from  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  measurements. *Nature*. **372**:765-767. doi:10.1038/372765a0.
- Dutton A.R., Simpkins W.W. 1989. Isotopic evidence for paleohydrologic evolution of ground-water flowpaths, southern Great Plains, United States. *Geology*, **17**(7):653-656. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1989\)017<0653:IEFPEO>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017<0653:IEFPEO>2.3.CO;2)[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1989\)017%3c0653:IEFPEO%3c2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017%3c0653:IEFPEO%3c2.3.CO;2).
- Epstein S., Mayeda T.K. 1953. Variations of the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**:213. DOI: 10.1016/0016-7037(53)90051-9.
- Fekete B.M., Vörösmarty C.J., Grabs, W. 1999. Global, Composite Runoff Fields Based on Observed River Discharge and Simulated Water Balances. Koblenz, Germany. Global Runoff Data Cent. 108p. (Tech. Rep. 22).
- Fekete B.M., Gibson J.J., Aggarwal, P., Vörösmarty C.J. 2006. Application of isotope tracers in continental scale hydrological modeling. *J. Hydrol.*, **330**:444-456. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.04.029>.
- Fontes J.-Ch. 1981. Palaeowaters. In: *Stable Isotope Hydrology-Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. Technical Reports Series n°. 2101. IAEA, Vienna, p. 273-302.
- Fontes J.-Ch., Andrews J.N., Edmunds W.M.; Guerre A., Travi Y. 1991. Paleorecharge by the Niger River (Mali) deduced from groundwater geochemistry. *Water Resour. Res.*, **27**(2):199-214. DOI: 10.1029/90WR01703.
- Fontes, J.-Ch., Edmunds, W.M. 1989. *The use of environmental isotope techniques in arid zone hydrology*. A critical review. Paris, UNESCO. (Techn. Docs. Hydrology).
- Fontes J.-Ch., Gasse F., Andrews J.N. 1993. Climatic conditions of Holocene groundwater recharge in the Sahel zone of Africa. In *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*. Vienna, IAEA. p. 271-292.
- Friedman I. 1953. Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**:89-103. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(53\)90066-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(53)90066-0).
- Fritz P., Fontes J.-Ch. (Eds.). 1980. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. v. 1, The Terrestrial Environment, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier. 557p.
- Fry B. 1991. Stable isotope diagrams of freshwater food-webs. *Ecology*. **72**:2293-2297. DOI: 10.2307/1941580.
- Gat J.R., Tzur Y. 1967. Modification of the isotopic composition of rainwater by processes which occur before groundwater recharge. In: *Isotope Hydrol.: Proc. Symp. IAEA*, Vienna, p. 49-60.
- Genereux D.P. 1998. Quantifying uncertainty in tracer-based hydrograph separations. *Water Resour. Res.*, **34**:915-920. DOI: 10.1029/98WR00010.
- Gibson J.J., Edwards T.W.D., Birks S.J., St. Amour N.A., Buhay W.M., McEachern P., Wolfe B.B., Peters D.L. 2005. Progress in isotope tracer hydrology in Canada. *Hydrol. Process.* **19**:303-327.
- Ging P.B., Lee R.W., Silva S.R. 1996. *Water chemistry of Shoal Creek and Waller Creek, Austin Texas, and potential sources of nitrate*. U.S. Geol. Survey Water Res. Invest., Rep. 96-4167.
- Gonfiantinni R., Conrad G., Fontes J.-Ch., Sauzay G., Payne B.R. 1974. Étude isotopique de la nappes u Continental Intercalaire et de ses relations avec les autres nappes du Sahara Septentrional. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974*, Vol 1, IAEA Symposium, Vienna: 227-241.
- Gonfiantinni R., Gallo G., Payne B.R., Taylor C.B. 1976. Environmental Isotopes and Hydrogeochemistry in Groundwater of Gran Canaria. In: *Interpretation of Environmental Isotopes and Hydrochemical Data in Ground Water Hydrology*, Vienna: IAEA, 159-170.
- Guppy L., Anderson K., 2017. *Water Crisis Report*. United Nations University Institute for Water, Environment and Health, Hamilton, Canada.
- Hallberg, G. R. 1986. From hoes to herbicides - agriculture and groundwater quality. *Journal Soil and Water Conservation*. **41**:357-364.
- Hewlett, J. D., Hibbert, A. R. 1967. Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. *Proc. 1st Int. Symp. Forest Hydrol.* 275-290.
- Hoefs J. 1997. *Stable Isotopes Geochemistry*, 3rd ed. Springer-Verlag, 236p.
- Hursh C.R., Brater E.F. 1941. Separating storm-hydrographs from small drainage-areas into surface and subsurface flow. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, **22**(3):863-871. DOI: 10.1029/TR022i003p00863.
- IAEA. 1983. *Tracer Methods in Isotope Hydrology*. Vienna, Austria. 195p.
- Junk G., Svec H. 1958. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **14**:234-243. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90082-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(58)90082-6).
- Keeney D. 1986. Sources of nitrate to ground water. *CRC Critical Review Environmental Control*, **16**:257-304. <http://dx.doi.org/10.1080/10643388609381748>
- Kendall C. 1988. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Kendall C., McDonnell J. Eds. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam, p. 519-576.
- Kendall C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling catchments. In: Kendall C., J.J. McDonnell J.J. eds. 1998. *Isotope tracers in catchment hydrology*. Amsterdam, the Netherlands, Elsevier. pp. 534-569.
- Kendall C., J.J. McDonnell eds. 1998. *Isotope tracers in catchment hydrology*. Amsterdam, the Netherlands, Elsevier.
- Kendall C., Sklash M.G., Bullen T.D. 1995. Isotope tracers of water and solute sources in catchments. In: Trudgill S. Ed. *Solute Modelling in Catchment Systems*. Chichester, UK, Wiley. p. 261-303.
- Kendall, C., Doctor, D.H., 2005. Stable isotope applications in Hydrologic Studies. In: Drever J.I. Ed. *Surface and ground water, weathering, and soils: Treatise on*

- Geochemistry*, v. 5, Chapter 11, p. 319-364.
- Kennedy V.C., Kendall C., Zellweger G.W., Wyermann T.A., Avanzino R.A. 1986. Determination of the components of stormflow using water chemistry and environmental isotopes, Mattole River Basin, California. *J. Hydrol.* **84**:107-140. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(86\)90047-8](https://doi.org/10.1016/0022-1694(86)90047-8).
- Kimmelmann E., Silva A.A., Rebouças A.C., Santiago M.M.F., Silva R.B.G. 1989. Isotopic study of the Botucatu aquifer system in the Brazilian portion of the Paraná basin. In: *Regional Seminar For Latin America on the Use of Isotope Techniques in Hydrology*, 1989, Ciudad de México. Abstracts. Ciudad de México, OIEA, p. 51-71.
- Korzun V.I. 1978. *World Water Balance and Water Resources of the Earth*, vol. 25 of Studies and Reports in Hydrology (UNESCO, Paris).
- Leng M.J. (Ed.). 2005. Isotopes in Palaeoenvironmental Research. In: Darling W.G., Bath A.H., Gibson J.J., Rozanski K. Eds. *Isotopes in Water*. Springer, Dordrecht, Netherlands. p. 1-66.
- Madison R.J., Brunett J.O. 1984. Overview of the occurrence of nitrate in ground water of the United States. In: *USGS National Water Summary: U.S. Geol. Survey, Water-Supply Paper 2275*, p. 93-105.
- Majoube M. 1971. Fractionnement of oxygen-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *Journal of Chemical Physics*, **197**:1423-1436. <https://doi.org/10.1051/jcp/1971681423>.
- Mathieu R., Bariac T. 1996. An isotopic study ( $^2\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$ ) on water movements in clayey soils under a semiarid climate. *Water Resources Research*, **32**:779-789. DOI: 10.1029/96WR00074.
- Merlivat L., Jouzel J. 1979. Global climatic interpretation of the deuterium – oxygen-18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research*, **84**:5029-5033. DOI: 10.1029/JC084iC08p05029.
- Mook W.G. (Ed). 2000. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications. In: *Technical Documents in Hydrology*, n°39, Vol. 1. Introduction. Theory, Methods, Review. Unesco, Paris, France. 221 p.
- Oki T., Kanac S. 2006. Global hydrological cycles and world water resources. *Science*, **313**:1068-1072. DOI: 10.1126/science.1128845.
- Payne B.R. The Status of Isotope Hydrology Today. *Journal of Hydrology*. **100**:207-237. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(88\)90186-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(88)90186-2).
- Park R., Epstein S. 1961. Metabolic fractionation of  $^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}$  in plants. *Plant Physiol.*, **36**:133-138.
- Pearce A.J. 1990. Streamflow generation processes: Na Austral view. *Water Res. Res.*, **26**:1263-1272. DOI: 10.1029/WR026i012p03037.
- Pearce A.J., Stewart M.K., Sklash M.G. Storm runoff generation in humid headwater catchments: 1. Where does the water come from? *Water Resour. Res.* **22**:1263-1272. DOI: 10.1029/WR022i008p01263.
- Pimentel A.L., Aquino R.F., Silva R.C.A., Vieira C.M.B. 2000. Estimativa da recarga do aquífero Uruçuia da sub-bacia do rio das Fêmeas – Oeste da Bahia, utilizando separação de hidrogramas. In: *I Congr. sobre aproveitamento e gestão de recursos hídricos em países de idioma português*, Rio de Janeiro, RJ. Anais 11p.
- Revenga, C. 2000. Will the be enough water? In: Mock G. Ed. *Pilot Analysis of Global Ecosystems: Freshwater Systems*. EarthTrends World Resources Institute. p. 1-6.
- Revenga C., Brunner J., Henniger N., Kassem K., Payne R. 2000. Pilot Analysis of Global Ecosystems: Freshwater Systems. Washington, DC: World Resources Institute. 65p.
- Rozanski K., Araguás-Araguás L., Gonfiantini R. 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: *Continental Isotopic Indicators of Climate*, American Geophysical Union Monograph. 36p.
- Ryabenko E. 2013. Stable isotope methods for the study of the nitrogen cycle. *Top. Oceanogr.* **40**.
- Schwartz F.W., Ibaraki M. 2011. Groundwater: A Resource in Decline. *Elements*, **7**:175-179. DOI: 10.2113/gselements.7.3.175.
- Srinivasan V., Lambin E.F, Gorelick S.M, Thompson B.H, Rozelle S. 2012. The nature and causes of the global water crisis: Syndromes from a meta-analysis of coupled human-water studies. *Water Resour. Res.*, **48**:W10516. doi: 10.1029/2011WR011087.
- Shanley J.B., Kendall C., Smith T.M., Wolock D.M., McDonnell J.J. 2001. Controls on old and new water contributions to stream flow at some nested catchments in Vermont, USA. *Hydrol. Process.*, **16**:589-609. DOI: 10.1002/hyp.312.
- Shiklomanov I.A. Ed. 1997. *Assessment of Water Resources and Water Availability in the World*. Geneva, Switzerland, World Meteor. Org./Stockholm Environment Inst. 88p.
- Sklash M.G., Folvolden R.N. 1979. The role of groundwater in storm runoff. *J. Hydrol.*, **43**:45-65. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(79\)90164-1](https://doi.org/10.1016/0022-1694(79)90164-1).
- Sklash M.G., Folvolden R.N. 1982. The use of environmental isotopes in the study of high-runoff episodes in streams. In: Perry E.C., Montgomery C. Eds. *Isotope Studies of Hydrologic Processes*. DeKalb, Illinois, Northern Illinois Univ. Press. p. 65-73.
- Silva S.R., Ging, P.B., Lee R.W., Ebbert J.C., Tesoriero A.J., Inkpen E.L. 2002. Forensic applications of nitrogen and oxygen isotopes of nitrate in an urban environment. *Environ. Foren.* **3**:125-130. <https://doi.org/10.1006/enfo.2002.0086>.
- Spalding R.F., Exner M.E. 1993. Occurrence of nitrate in groundwater - a review. *Journal of Environmental Quality*. **22**:392-402.
- Staniaszek P., Halas S. 1986. Mixing effects of carbonate dissolving waters on chemical and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  compositions. *Nordic Hydrol.*, **17**:93-114.
- Urey H.C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, **1947**:562-581. DOI: 10.1039/JR9470000562.
- Velderman B.J. 1993. *Groundwater Recharge and Contamination: Sensitivity Analysis for Carbonate Aquifers in South-Eastern Ontario – The Jock River basin Study*. Ottawa, Canada, Univ. Ottawa. 126p. (M.Sc. Thesis).
- Vörösmarty C.J, Keshav P, Fekete B.M., Copeland A.H., Holden J., Marble J., Lough J.A. 1997. The Storage and Aging of Continental Runoff in large Reservoir Systems of the World. *Ambio*, **26**(4):210-219.
- WBCSD, UNEP. 1998. *Industry, Fresh water and sustainable development*. 66p.
- WMO. 1997. *Comprehensive Assessment of the Freshwater Resources of the World*. Stockholm, Sweden: WMO and Stockholm Environment Institute. 54p.
- Yurtsever Y. 1997. Role and contribution of environmental tracers for study of sources and processes of groundwater salinization. In: *Hydrochemistry* (Proc. Rabat Symposium, April 1997) IAHS Publ.nº. 244. p. 3-12.
- Yurtsever Y., Payne B.R. 1978. Application of environmental isotopes to groundwater investigations in Qatar. In: *Proc. Symp. Isot. Hydrol.*, IAEA, Vienna, vol. II. p. 465-490.