

Direção-Geral do Território

Grupo de Trabalho - REN

Áreas Estratégicas de Infiltração, Proteção e Recarga de Aquíferos

NOTA TÉCNICA

**O uso dos isótopos estáveis da molécula da água (^{16}O , ^{18}O , ^1H e ^2H)
no apoio à delimitação das áreas de recarga de aquíferos
em zonas com declive.**

24/março/2017

NOTA TÉCNICA

O uso dos isótopos estáveis da molécula da água (^{16}O , ^{18}O , ^1H e ^2H) no apoio à delimitação das áreas de recarga de aquíferos em zonas com declive

Rayco Diaz, PhD

LNEG (Unidade de Geologia, Hidrogeologia e Geologia Costeira)

1) Princípios

- Os isótopos são espécies de um elemento químico com o mesmo número atómico, mas diferente número mássico, isto é, o mesmo número de prótons e eletrões mas diferente número de neutrões. Os isótopos são de dois tipos: estáveis e não estáveis ou radioativos. Consideram-se estáveis os isótopos cujo núcleo apresenta uma massa inalterável ou quase inalterável à escala da idade da Terra. As espécies isotópicas radioativas correspondem aos isótopos com núcleos instáveis, desintegrando-se espontaneamente.
- Devido à diferença de massas, os isótopos de um elemento químico exibem propriedades físicas e químicas ligeiramente diferentes, por exemplo nas taxas de reação química ou na velocidade de difusão molecular, resultando numa variação da abundância de um isótopo relativamente a outro numa das fases da reação. Este processo chama-se fracionamento isotópico.
- A medição da abundância absoluta dos isótopos estáveis numa molécula requer equipamentos de espectrometria de massa extremamente sofisticados, pelo que se opta por calcular a razão (R) entre a espécie isotópica mais pesada e a mais leve (*e.g.* $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$) relativamente a um padrão internacional, sendo o resultado adimensional expresso em permilagem (‰) e com a notação δ , definido pela seguinte expressão:

$$\delta (\text{‰}) = [(R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}) - 1] \times 1000$$

Para os isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio na molécula de água, o padrão internacional é o *Vienna Standard Mean Ocean Water* (V-SMOW). Os resultados são expressos na forma de δ ‰ vs V-SMOW para o oxigénio ($\delta^{18}\text{O}$) e hidrogénio ($\delta^2\text{H}$). Os valores positivos e negativos de δ correspondem respetivamente, a amostras enriquecidas e a amostras empobrecidas nas abundâncias destes isótopos relativamente ao padrão.

2) Fundamentos da metodologia

- A abundância dos isótopos estáveis nas águas da chuva é controlada por diversos fatores, nomeadamente a temperatura de formação das nuvens, topografia, altitude, latitude, distância à costa, época do ano, quantidade de precipitação, etc.
- Em áreas com um certo declive, a análise de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nas águas subterrâneas pode ser usada como ferramenta de apoio para a definição da cota média da área de recarga de um aquífero, com base no princípio de que as águas infiltradas a diferentes altitudes podem apresentar distinta composição isotópica, isto é, uma “assinatura isotópica altitudinal” própria da área na qual se infiltraram.
- A aplicação do método é possível devido ao fracionamento isotópico que ocorre durante a precipitação das massas de vapor de água que se deslocam para regiões de maiores altitudes, ficando progressivamente empobrecidas nos isótopos mais pesados da molécula da água (^{18}O e ^2H) relativamente aos isótopos mais leves (^{16}O e ^1H) (Fig. 1). Este empobrecimento ou diminuição da abundância na molécula na água dos isótopos pesados (^{18}O e ^2H) à medida que aumenta a altitude é designado como gradiente altitudinal, e será tanto mais eficaz para a delimitação da área de recarga quanto maior for o fracionamento isotópico das precipitações com a altitude.

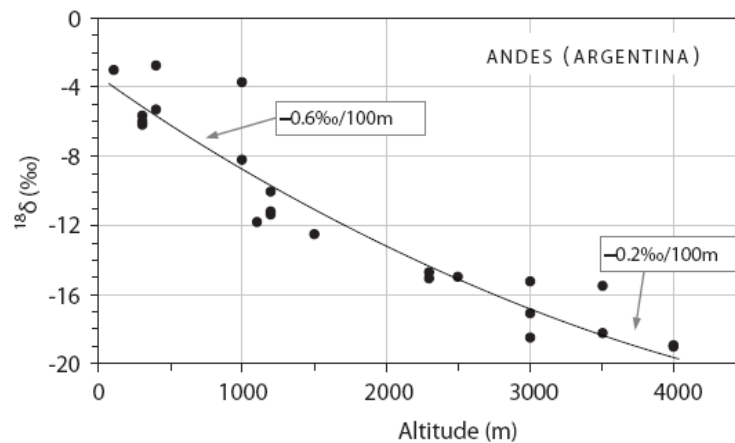


Fig. 1 – Exemplo do efeito altitudinal na precipitação da vertente oriental dos Andes (extrato de Mook, 2000).

- O gradiente altitudinal não é um valor absoluto e universal, pois pode variar muito de umas zonas para outras e ao longo do tempo (de -0.15 até -0.60‰ por cada 100 metros para $\delta^{18}\text{O}$ e de -1 até -4 ‰ por cada 100 metros para $\delta^2\text{H}$; Clark e Fritz, 1997) em função de diversos fatores, nomeadamente a origem das massas de água, a orientação dos ventos dominantes, etc., pelo que é preciso ter um conhecimento local ou regional deste gradiente para uma correta interpretação dos resultados das análises isotópicas da água.
- A situação ideal consiste em conhecer a assinatura isotópica, quer das águas do aquífero, quer das águas meteóricas locais a diferentes altitudes, para poder comparar e determinar a cota provável de infiltração das primeiras. Atualmente existe uma rede mundial de amostragem e análise de isótopos na precipitação (Global Network Precipitation Isotopes – GNIP), a qual tem em Portugal Continental 7 estações (Carreira *et al.*, 2009) que podem ser usadas como referência da composição isotópica das águas meteóricas locais nas diferentes regiões do território. Nas áreas onde não exista informação prévia sobre a composição isotópica das águas meteóricas locais e/ou do gradiente altitudinal local, será necessário obtê-la a partir da amostragem e posterior análise das águas de precipitações ou de nascentes não permanentes de baixo fluxo (representativas de aquíferos de elevada renovação e baixa capacidade de armazenamento) ao longo de, pelo menos, um ano hidrológico e para diferentes altitudes em função da orografia e declives existentes.

3) Procedimentos

- Os procedimentos (amostragem, transporte e armazenamento) para a determinação de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nas águas são muito simples, não requerem grandes precauções e têm custos relativamente reduzidos. Embora cada laboratório de análises possa ter especificações ou procedimentos próprios, a principal precaução relaciona-se sempre com a necessidade de minimizar o fracionamento isotópico entre a recolha e a análise, quer pela evaporação ou perdas difusivas da água, quer pelo intercâmbio isotópico com o meio ou com o material do recipiente de amostragem.
- Em regra, as amostras são recolhidas em frascos de vidro escuro, de 10 ou 20 ml (para a análise apenas são precisos cerca de 2 ml), lavados previamente três ou mais vezes com a própria água a amostrar. É importante não deixar bolhas de ar no interior do frasco, de modo a limitar o fracionamento isotópico entre a fase aquosa e a fase gasosa. Para isso, é recomendável fechar o frasco no interior dum recipiente de maior volume cheio da água a amostrar. Durante o transporte e o armazenamento de amostras até ao seu envio para laboratório é importante protegê-las da luz solar, de modo a evitar a proliferação de bactérias, as quais também podem ocasionar o fracionamento isotópico. Se houver previsão de que o tempo entre a amostragem e a análise será prolongado (mais de um mês), deve adicionar-se um inibidor de atividade bacteriológica (uma ou duas gotas de HgCl_2 , IK, etc.) ao frasco de 10 ou 20 ml e, neste caso, o seu fecho deve-se realizar fora do recipiente de maior volume acima referido.

- Atualmente existem em Portugal vários laboratórios que realizam este tipo de determinações isotópicas, nomeadamente o *Stable Isotopes and Instrumental Analysis Facility* (SIIAF) do Centro de Biologia Ambiental (CBA), ou o Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C²TN), ambos da Universidade de Lisboa.
- Os custos aproximados da determinação $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ em cada amostra variam entre 50 e 100 €.

4) Interpretação de resultados

- A composição isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ ou $\delta^2\text{H}$ em cada amostra de água subterrânea é comparada com das águas meteóricas locais de precipitação através do gráfico altitude vs composição isotópica (ver exemplo da Fig. 2). Desta forma, pode-se inferir a cota média de infiltração das águas e, com a ajuda de um mapa topográfico e do conhecimento geológico e hidrogeológico da zona, delimitar a área de recarga mais provável.

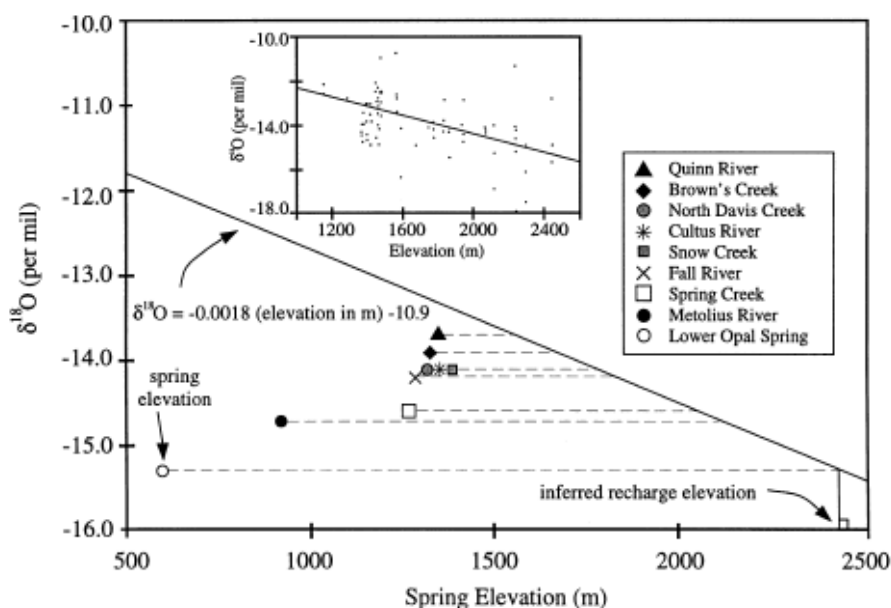


Fig. 2 – Exemplo do cálculo da cota média da recarga de uma nascente em Oregon (extrato de James *et al.*, 2000).

5) Considerações finais

- A presente metodologia tem várias limitações, nomeadamente a de ser aplicável apenas em regiões com diferenças de altitude significativas, pelo menos na ordem de algumas centenas de metros, e com enquadramentos orográficos de transição de vales ou de zonas baixas para encostas e cumes. Mas a limitação principal do método será o facto de se basear no princípio de que a composição isotópica das águas subterrâneas não sofre modificações ou fracionamento desde a zona de infiltração ou recarga até a zona onde foi amostrada, nomeadamente através de processos de interação água-rocha, evaporação, mistura de águas com diferentes origens, entre outros.
- O método constitui apenas uma ferramenta útil e económica de apoio à delimitação das áreas de recarga de aquíferos, já largamente utilizada noutros países desde há 50 anos, que não deve ser usada isoladamente, mas em conjunto com toda a informação hidrogeológica e geoquímica disponível e em determinado contexto orográfico.

Referências bibliográficas

- Carreira, P.M.; Nunes, D.; Valério, P.; Araújo, M.R. (2009). A 15-year record of seasonal variation in the isotopic composition of precipitation water over continental Portugal. *Journal of Radioanal. Nucl. Chem.*, **281**, 153–156. DOI 10.1007/s10967-009-0064-0.
- Clark, I.D.; Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, 352 pp.
- James, E.R.; Manga, M.; Rose, T.P.; Hudson, G.B. (2000). The use of temperature and the isotopes of O, H, C, and noble gases to determine the pattern and spatial extent of groundwater flow. *Journal of Hydrology*, **237**, 100-112.
- Kendall, C. and McDonnell (1998). *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. 847 pp. ISBN-13: 978-0-444-50155-X.
- Mook, W.G. (2000). Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications, v. I: Introduction; theory, methods, review. *Technical documents in hydrology*, IAEA, SC. 2000/WS/58, 291 pp.