

BR 44-121



**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA EVAPORAÇÃO DE ÁGUAS  
NATURAIS POR MEIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS**

**Tikao Takaki**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 121  
IEA - DT - 121**

**JANEIRO/1979**

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

**Klaus Reinach – Presidente**  
**Roberto D'Utra Vaz**  
**Helcio Modesto da Costa**  
**Ivano Humbert Marchesi**  
**Admar Cervellini**

### **PARTICIPANTES**

**Regina Elisabete Azevedo Beretta**  
**Flávio Gori**

### **SUPERINTENDENTE**

**Rômulo Ribeiro Pieroni**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA EVAPORAÇÃO DE ÁGUAS  
NATURAIS POR MEIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS**

**Tikae Takaki**

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências e Tecnologia Nucleares" – Orientador Dr. Cláudio Rodrigues. Apresentada e defendida em 04 de Setembro de 1978, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO – BRASIL**

**Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA**

**INIS Categories and Descriptors**

**B32**

**B11**

**Stable isotopes**

**isotope spectroscopy**

**isotope ratio**

**Fresh water**

**Water reservoirs**

**Evaporation**

---

**Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.**

## SUMÁRIO

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 – Finalidades do Trabalho .....	<b>6</b>
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A EVAPORAÇÃO</b> .....	<b>6</b>
2.1 – Modelo de Rayleigh para a Evaporação .....	<b>7</b>
2.2 – Evaporação de Água de um Reservatório em Condições Naturais .....	<b>8</b>
2.3 – A Relação $\delta^{18}\text{O} \times \delta_{\text{D}}$ .....	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>3 – PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>16</b>
3.1 – Coleta de Amostras .....	<b>16</b>
3.2 – Técnicas de Medidas .....	<b>17</b>
3.3 – Preparação de Amostras .....	<b>18</b>
3.3.1 – Método de Preparação de Amostras para Medida de Razões Isotópicas $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ em Amostras de Água .....	<b>18</b>
3.3.2 – Método de Preparação de Amostras de Hidrogênio para Medidas de Razões Isotópicas HD/H <sub>2</sub> em Água .....	<b>23</b>
3.4 – Espectrômetro de Massa MAT-230 .....	<b>23</b>
3.4.1 – Caracterização Operacional do Espectrômetro de Massa MAT-230 .....	<b>23</b>
3.4.2 – Fatores de Correção para o Espectrômetro de Massa MAT-230 .....	<b>24</b>
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>33</b>
4.1 – Aplicação do Modelo Matemático Modificado de Rayleigh à Evaporação .....	<b>39</b>
4.2 – A Relação $\delta_{\text{D}}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de Água em Evaporação .....	<b>48</b>
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>5 – CONCLUSÃO</b> .....	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>50</b>

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela I.1 – Fatores de Fracionamento no Equilíbrio Líquido-Vapor das Moléculas Isotópicas $H_2^{16}O - H_2^{18}O$ e $H_2O - HDO$ .....	3
Tabela III.1 – Dados Sobre os Recipientes de Evaporação .....	16
Tabela III.2 – Valores de $\delta$ dos Padrões Secundários em Relação ao SMOW .....	18
Tabela III.3 – Valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ em Partes por Mil para Análise do Gás Dióxido de Carbono e a Diferença (d) das Duas Séries de Medidas com os Desvios Padrões ..	28
Tabela III.4 – Valores de $\delta^{13}C$ para Verificação da Reprodutibilidade nas Medidas Repetidas ...	30
Tabela III.5 – Valores de $\delta^{18}O$ para Verificação da Reprodutibilidade nas Medidas Repetidas ..	30
Tabela III.6 – Valores de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ de uma Amostra de Dióxido de Carbono em Função do Tempo .....	31
Tabela III.7 – Valores de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ de uma Amostra de Dióxido de Carbono em Função do Tempo .....	32
Tabela III.8 – Valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ com Reintrodução da Amostra de Dióxido de Carbono no Espectrometro de Massa .....	34
Tabela III.9 – Valores de $\delta^{18}O$ de Amostras de Água .....	34
Tabela IV.1 – Concentração de $^{18}O$ das Amostras de Água do Recipiente de Evaporação I Contendo Inicialmente 500 ml de Água .....	35
Tabela IV.2 – Concentração de $^{18}O$ das Amostras de Água do Recipiente de Evaporação II, Contendo Inicialmente 1.300 ml de Água .....	35
Tabela IV.3 – Concentração de $^{18}O$ para Amostras de Água do Recipiente de Evaporação III, Contendo Inicialmente 2.200 ml de Água .....	36
Tabela IV.4 – Concentração de $^{18}O$ das Amostras de Água do Recipiente de Evaporação IV, Contendo Inicialmente 4.000 ml de Água .....	37
Tabela IV.5 – Concentração de D das Amostras de Água para o Recipiente de Evaporação III ..	38
Tabela IV.6 – Valores de Umidade Relativa Média Obtida pela Equação (2.22) .....	42

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 – Esquema do Sistema de Admissão e Extração de Dióxido de Carbono para Análise da Razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ das Amostras de Água .....	19
Figura 3.2 – Sistema de Admissão e Extração de Dióxido de Carbono para Análise da Razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ das Amostras de Água .....	20
Figura 3.3 – Banho Termostático (Variação da Temperatura de $\pm 0,05^\circ\text{C}$ ) .....	21
Figura 3.4 – Sensibilidade de Abundância .....	25
Figura 3.5 – Espectro do "background" .....	26
Figura 3.6 – Resolução do Aparelho .....	27
Figura 4.1 – Enriquecimento de $^{18}\text{O}$ em Função de f para os Recipientes de Evaporação I, II, III e IV .....	40
Figura 4.2 – Enriquecimento de D em Função de f para o Recipiente de Evaporação III .....	41
Figura 4.3 – Variação de $\delta^{18}\text{O}$ com f para o Recipiente de Evaporação I. Função Ajustada aos Dados Experimentais .....	43
Figura 4.4 – Variação de $\delta^{18}\text{O}$ com f para o Recipiente de Evaporação II. Função Ajustada aos Dados Experimentais .....	44
Figura 4.5 – Variação de $\delta^{18}\text{O}$ com f para o Recipiente de Evaporação III. Função Ajustada aos Dados Experimentais .....	45
Figura 4.6 – Variação de $\delta^{18}\text{O}$ com f para o Recipiente de Evaporação IV. Função Ajustada aos Dados Experimentais .....	48
Figura 4.7 – Variação $\delta_{\text{D}}$ com f para o Recipiente de Evaporação III. Função Ajustada aos Dados Experimentais .....	47
Figura 4.8 – Relação Entre $^{18}\text{O}$ e D de Água do Recipiente III Durante o Período Estudado (26/07/77 a 08/08/77) .....	49

# CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA EVAPORAÇÃO DE ÁGUAS NATURAIS POR MEIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS

Tikae Takaki

## RESUMO

~~Desenvolve-se~~ Desenvolve-se uma metodologia de medidas de razões isotópicas em águas naturais visando estudar o mecanismo de evaporação em reservatórios, em escala de laboratório.

É discutido o modelo de evaporação de Rayleigh, considerando a evaporação em presença de vapor de água atmosférico.

Os resultados obtidos para a variação na concentração de  $^{18}\text{O}$  e D em função da fração de água remanescente para quatro reservatórios de evaporação concordam com o modelo apresentado e permitem uma estimativa de umidade relativa média do local.

A equação de reta que relaciona as concentrações de  $^{18}\text{O}$  e D obtida dos resultados deste trabalho é característica de um reservatório de água sujeito a uma redução significativa em seu volume por evaporação.

Os valores das concentrações de  $^{18}\text{O}$  e D inicialmente presentes na água, obtidos diretamente da intersecção da reta de evaporação encontrada, com a reta meteórica, concordam com os valores medidos para a água dos reservatórios antes da evaporação.

## CAPÍTULO I

### 1 - INTRODUÇÃO

A crescente demanda de fontes hídricas, sejam destinadas ao uso doméstico, industrial ou para irrigações, tem conduzido a um desenvolvimento marcante nas técnicas e métodos de caracterização de aquíferos<sup>(22)</sup>.

Nos últimos anos, o emprego das técnicas nucleares em problemas de hidrologia tem permitido um melhor entendimento dos fenômenos do ciclo hidrológico (FRIEDMAN, 1964) e dessa maneira permitindo uma avaliação mais real do potencial hídrico das bacias hidrográficas. Das técnicas nucleares importantes para a compreensão dos fenômenos hidrológicos, merece destaque especial, a técnica que utiliza isótopos ambientais.

Os isótopos ambientais, tanto radioativos como não radioativos, ocorrem no meio ambiente em concentrações variadas, sobre as quais o investigador não tem controle direto<sup>(22)</sup>.



Os principais isótopos ambientais usados em hidrologia são os estáveis, deutério (D) e oxigênio-18 ( $^{18}\text{O}$ ), e os radioativos, trítio (T) e carbono-14 ( $^{14}\text{C}$ ). Desses, três são partes integrantes da molécula de água e, portanto, constituindo-se em traçadores naturais ideais para o estudo de hidrologia<sup>(26)</sup>.

Qualitativamente  $\text{HDO}$  e  $\text{H}_2\text{}^{18}\text{O}$  comportam-se como uma molécula de água normal ( $\text{H}_2\text{O}$ ) em todo o ciclo hidrológico. Quantitativamente há pequenas diferenças na taxa de circulação dessas espécies isotópicas, devido a diferentes pressões de vapor, resultando num fracionamento isotópico quando sujeitas a uma mudança de estado físico. Estudos das variações nas concentrações das espécies isotópicas de água, no ciclo hidrológico, tem permitido a obtenção de informações valiosas relativas aos problemas de caracterização de águas naturais; sendo a evaporação e condensação as principais causas das variações observadas no conteúdo de D e  $^{18}\text{O}$  em águas naturais<sup>(26)</sup>.

O vapor de água em equilíbrio com a água líquida, apresenta-se empobrecido nas espécies isotópicas pesadas em relação à fase líquida, devido ao fracionamento isotópico que ocorre durante a evaporação.

Portanto, águas de precipitações e águas subterrâneas, por exemplo, são empobrecidas nas espécies isotópicas pesadas, quando comparadas com as águas dos oceanos. Esse fracionamento isotópico que ocorre nas águas naturais no curso do ciclo hidrológico, resulta num desequilíbrio isotópico em relação à concentração oceânica original, que é de 320 ppm e 2000 ppm para as espécies moleculares  $\text{HDO}$  e  $\text{H}_2\text{}^{18}\text{O}$ , respectivamente. Este desvio na composição isotópica torna-se ainda mais acentuado em latitudes e altitudes maiores devido a contínua remoção preferencial das espécies isotópicas mais pesadas<sup>(22)</sup>.

As medidas das variações nas concentrações dos isótopos estáveis em amostras de água são realizadas quase que exclusivamente por meio de espectrometria de massa. Tendo em vista a precisão requerida nesses resultados, as medidas são relativas, isto é, as razões isotópicas D/H e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  são medidas relativamente às razões isotópicas de uma amostra de água padrão. O padrão mais usado é o SMOW (Standart Mean Ocean Water), definido por CRAIG, 1961b. As razões isotópicas são convencionalmente expressas em termos de  $\delta$ , calculado pela expressão mostrada abaixo, em partes por mil.

$$\delta = \frac{R(\text{amostra}) - R(\text{SMOW})}{R(\text{SMOW})} \times 10^3 \quad (1.1)$$

onde:

$$R = \frac{(\text{HDO})}{(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{ou} \quad \frac{(\text{H}_2\text{}^{18}\text{O})}{(\text{H}_2\text{}^{16}\text{O})}$$

Desde que as águas dos oceanos são em geral isotopicamente mais pesadas do que as do continente, os valores de  $\delta$  em relação ao SMOW são geralmente negativos. Valores positivos de  $\delta$  indicam que a água em questão sofreu um processo de evaporação, pois este é o único processo natural que pode enriquecer o isótopo pesado na fase líquida.

Para estudos hidrológicos, o fracionamento isotópico de maior interesse é aquele que ocorre devido aos processos de evaporação e condensação da água durante o ciclo hidrológico. Nesses processos a intensidade do fracionamento isotópico depende fundamentalmente da temperatura e de velocidade com que eles ocorrem. Considerando-se processos bastante lentos, de forma a se obter uma condição próxima a de equilíbrio entre as fases líquida e vapor, o fracionamento ocorrido pode ser determinado

por meio da razão entre as pressões de vapor d'água para as espécies isotópicas envolvidas. Desta forma o fator de fracionamento  $\alpha$  que expressa a razão entre a concentração da espécie pesada e a espécie leve será simplesmente dado pela relação entre a pressão  $P$  do componente mais leve, e do componente mais pesado  $P'$  e será função exclusiva da temperatura<sup>(9)</sup>.

$$\alpha = \frac{P}{P'} \quad (1.2)$$

para o deutério:

$$\alpha_D = \frac{P(H_2^{16}O)}{P(HD^{16}O)}$$

para o oxigênio:

$$\alpha^{18}O = \frac{P(H_2^{18}O)}{P(H_2^{16}O)}$$

Os fatores de fracionamento para  $^{18}O$  e do D na água líquida e no seu estado de vapor, para as misturas isotópicas  $H_2^{16}O - HDO$  e  $H_2^{16}O - H_2^{18}O$ , foram medidas de 0 - 100°C por MAJOUBE, 1971<sup>(19)</sup>. Na Tabela I.1 são apresentados os fatores de fracionamento  $\alpha_D$  e  $\alpha^{18}O$ , no intervalo de temperatura de interesse para este trabalho, de 20°C à 30°C.

Tabela I.1

Fatores de Fracionamento no Equilíbrio Líquido-Vapor das Moléculas  
Isotópicas  $H_2^{16}O - H_2^{18}O$  e  $H_2O - HDO$

T °C	$\alpha^{18}O$	$\alpha_D$
20.25	1.00971	1.0833
21.06	1.00968	1.0843
21.70	1.00971	1.0834
23.65	1.00926	1.0826
24.05	1.00948	1.0811
25.30	1.00929	1.0772
27.00	1.00917	1.0782

O conteúdo de  $^{18}O$  e D em águas que foram sujeitas a uma grande variedade de processos hidrológicos têm sido determinados e estudados com base na teoria de que as mudanças nas proporções de HDO e  $H_2O$ ,  $H_2^{18}O$  e  $H_2O$ , acompanham mudanças nos estados físicos e químicos da água<sup>(8)</sup>.

EPSTEIN, 1953<sup>(13)</sup>, estudou várias amostras de águas naturais com a finalidade de obter informações quanto aos processos que contribuem para a heterogeneidade das razões  $^{18}O/^{16}O$  em águas

naturais. Os resultados das análises efetuadas juntamente com dados de salinidade, forneceram informações valiosas sobre os processos de evaporação e condensação de águas naturais.

FRIEDMAN, 1953<sup>(15)</sup>, com o objetivo de desenvolver métodos para determinar a razão D/H em miligramas de águas e em outros materiais contendo hidrogênio, analisou várias amostras de águas naturais. Esses resultados permitiram o estabelecimento de uma correlação gráfica entre as concentrações do  $^{18}\text{O}$  e deutério em águas oceânicas.

CRAIG, 1961<sup>(3)</sup>, determinou a relação que existe entre concentrações D e  $^{18}\text{O}$  em águas meteóricas naturais. Foram analisadas cerca de 400 amostras de água sendo 40% das regiões da América do Norte. A seguinte relação foi encontrada:

$$\delta_D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (1.3)$$

Os coeficientes linear e angular desta equação variam com as condições de clima da região, e é adequada para a maioria das águas naturais de rios, de lagos e de precipitações; exceto para lagos fechados nos quais a evaporação é fator governante da relação isotópica. Estudo sobre evaporação de água em escala de laboratório e em ambientes naturais, mostram que para a evaporação uma relação linear entre  $\delta_D$  e  $\delta^{18}\text{O}$  é também observado, mas com um coeficiente angular em torno de 5, em contraste à inclinação de 8 encontrado para a maioria das águas naturais não sujeitas a uma evaporação significativa. A relação (1.3) denomina-se de "reta meteórica" e só é exatamente válida para águas de superfície não sujeitas a excessiva evaporação.

SALATI e colab., 1971<sup>(20)</sup>, com o objetivo de conhecer as variações nas concentrações de D e  $^{18}\text{O}$  em águas subterrâneas e pluviais no nordeste brasileiro, analisaram águas de várias áreas daquela região. A partir dos dados obtidos foram realizados estudos de correlação entre D e  $^{18}\text{O}$  nessas águas a fim de se obter informação sobre o mecanismo de recarga dos aquíferos.

As relações  $\delta_D$  e  $^{18}\text{O}$  encontradas para águas subterrâneas foram as seguintes:

$$\delta_D = 7.7 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (1.4)$$

para bacias sedimentares, e

$$\delta_D = 6.6 \delta^{18}\text{O} + 3.8 \quad (1.5)$$

para regiões do cristalino.

Para águas meteóricas da região estudada, o seguinte valor foi encontrado:

$$\delta_D = 7.6 \delta^{18}\text{O} + 9.7 \quad (1.6)$$

Os coeficientes da equação para águas meteóricas, como vemos, não diferem significativamente daqueles encontrados por CRAIG, 1961<sup>(3)</sup> para a maioria de amostras de América do Norte (equação 1.3).

No processo de evaporação, se o vapor de água for continuamente removido do sistema, o líquido remanescente torna-se mais e mais enriquecido no isótopo pesado, pois as moléculas de água que contém isótopos pesados D e  $^{18}\text{O}$ , são menos voláteis, isto é, tem pressão de vapor mais baixa do que a molécula de água leve ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Sobre essas condições, o grau de enriquecimento pode ser expresso matematicamente pela fórmula de destilação de Rayleigh, na qual a concentração do componente com menor pressão de vapor aumenta indefinidamente com a redução do volume.

CRAIG e colab., 1963<sup>(6)</sup>, fizeram um estudo do mecanismo de evaporação de água e observaram que para a evaporação em presença da umidade do ar as concentrações de L e  $^{18}\text{O}$  não seguem uma simples equação de destilação, quando a massa de água remanescente decresce a zero. O grau de enriquecimento das espécies pesadas aumentam assintoticamente até um estado isotópico estacionário. Mostrou-se que se estabelece um equilíbrio entre o vapor d'água atmosférico e água remanescente, e esse equilíbrio predomina mais significativamente do que processo de evaporação no estabelecimento da concentração isotópica do líquido. Isto é, um efeito isotópico cinético, determina o fator de separação. Esses fatores devem ser examinados cuidadosamente no balanço isotópico de águas naturais.

CRAIG e GORDON, 1965<sup>(5)</sup>, analisaram detalhadamente, os processos que afetam a composição isotópica da água do mar como a precipitação, evaporação e a formação de gelos. Modelos matemáticos para o balanço isotópico de água em evaporação também foram desenvolvidos, considerando a umidade relativa da atmosfera e o conteúdo isotópico do seu vapor.

Um trabalho similar ao do CRAIG, 1963<sup>(6)</sup>, foi realizado por GONFIANTINI (1965)<sup>(17)</sup>, objetivando um estudo do efeito da concentração salina na composição isotópica num líquido em evaporação. Foi observado que a água alcança composições isotópicas diferentes durante a evaporação em função do seu grau de salinidade. Este fato é atribuído à diferente atividade da água que é expressa pela seguinte expressão:

$$X = P_w/P_0 = N_1/(N_1 + N_2) \quad (1.7)$$

onde:

X é a atividade da água;

$P_0$  é a pressão de vapor da água pura a uma dada temperatura t;

$P_w$  é a pressão de vapor da solução à temperatura t;

$N_1$  é o número de moles do solvente;

$N_2$  é o número de moles do soluto.

No caso da água do mar em evaporação, foi observado que o efeito da salinidade, resulta na redução do enriquecimento isotópico da água.

FONTES e GONFIANTINI, 1967<sup>(14)</sup>, fizeram também um estudo do comportamento isotópico da água durante a evaporação de duas Bacias localizadas ao nordeste do Sahara, o Guelta do Gara Diba e o Melah Sebka. Neste trabalho os autores desenvolveram um modelo teórico e confrontaram com resultados experimentais para a água em evaporação da Bacia do Guelta, e estimaram a fração do volume d'água perdida por evaporação, desde precipitação inicial até a alimentação da Bacia.

SANTIAGO, 1972<sup>(23)</sup>, estudou modelos teóricos às condições naturais de evaporação. O estudo foi feito com amostras coletadas em tanques de evaporação em condições naturais. Pelos dados obtidos

foi observado que os valores experimentais satisfazem as expressões desenvolvidas. Isto é, a água do reservatório apresenta um enriquecimento isotópico de deutério e  $^{18}\text{O}$  tendendo a um valor estacionário, embora a evaporação continue. Isto deve-se à influência do vapor d'água da atmosfera no teor de isótopos pesados d'água do reservatório; esta influência foi considerada nos modelos teóricos, através do termo de condensação. Como aplicação do estudo do fracionamento isotópico, numa tentativa de estimar a evaporação, foram coletadas amostras de um açude na região Nordeste do Brasil. Para observar a perda por evaporação foi desenvolvida uma equação de balanceamento do conteúdo isotópico e estimou-se o valor da fração d'água remanescente e comparou-se com os valores obtidos por outros métodos. Para as amostras do açude também foi determinada a relação  $\delta_{\text{D}} \times \delta^{18}\text{O}$ , obtendo um coeficiente angular igual a 4,9.

DALL'OLLIO, 1976<sup>(7)</sup>, analisou modelos capazes de descrever o fracionamento isotópico da água durante processos de evaporação e condensação com o objetivo de verificar o alcance interpretativo desses modelos. Para este estudo, foram observados os enriquecimentos isotópicos  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta_{\text{D}}$  das precipitações de várias localidades brasileiras.

Experiências recentes foram realizadas por STOLF, 1977<sup>(25)</sup>, que utilizando-se das variações naturais das concentrações de  $^{18}\text{O}$ , D e  $\text{Cl}^-$  das águas, estudou o mecanismo de salinização de um açude situado numa região semi-árida do nordeste brasileiro. O autor verificou que  $^{18}\text{O}$  e  $\text{Cl}^-$  são traçadores bastante úteis para o cálculo do balanço de água em reservatórios, permitindo também estimar a taxa de infiltração.

## 1.1 – Finalidades do Trabalho

O presente trabalho tem como objetivo estudar o balanço de águas em reservatórios, em escala de laboratório, cuja variação de volume se deve apenas à evaporação. Este estudo foi efetuado determinando-se as variações nas concentrações isotópicas de  $^{18}\text{O}$  e D em relação à fração do líquido remanescente em reservatórios especialmente construídos e colocados numa área do Instituto de Energia Atômica, adequada para o estudo em questão.

Para realizar o trabalho acima descrito, foi necessário implantar uma metodologia de medidas de razões isotópicas  $\text{HD}/\text{H}_2$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  em amostra de água usando a espectrometria de massa, que inclui a caracterização operacional do espectrometro de massa MAT-230 da Varian-MAT, o estabelecimento de técnicas de preparação e purificação das amostras e a realização das medidas propriamente ditas.

## CAPÍTULO II

### 2 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A EVAPORAÇÃO

As concentrações naturais dos traçadores isotópicos das águas, tais como D e  $^{18}\text{O}$ , têm sido propostos e usados para o estudo do balanço das águas naturais. Vários trabalhos têm sido realizados com esse objetivo, e têm demonstrado que a troca molecular entre a água da superfície dos lagos, baías, etc. . . . e o vapor d'água atmosférico é um importante fator a ser considerado no estudo do mecanismo de evaporação<sup>(8,11,14,17,26)</sup>.

Como vimos no capítulo anterior, CRAIG e colab., 1963<sup>(6)</sup>, mostraram que a evaporação da água é caracterizada por uma troca molecular rápida entre a água na fase líquida e o vapor d'água atmosférico, de modo que a composição isotópica da água remanescente atinge um valor estacionário,

quando seu volume é reduzido a uma certa fração do volume inicial. Contudo quando a atmosfera é completamente seca, e o vapor de água evaporada é removido da superfície do líquido não há estado estacionário e a concentração dos isótopos pesados no líquido aumenta continuamente, com um enriquecimento proporcional ao logaritmo da fração inicial. O processo à atmosfera seca corresponde a uma simples destilação de Rayleigh.

## 2.1 – Modelo de Rayleigh para a Evaporação

Consideremos um reservatório de água em contínua evaporação, onde todo o vapor formado é retirado da região acima da superfície da água. O processo é considerado à temperatura constante e no vácuo.

A variação na quantidade do isótopo pesado no reservatório d'água pode ser expressa por:

$$d(VR_L) = R_v dV \quad (2.1)$$

onde:

$R_v dV$  = é o conteúdo isotópico pesado no conteúdo evaporado

$V$  = volume d'água no reservatório

$R_L$  = é a concentração de deutério ou  $^{18}\text{O}$  na água

$R_v$  = é a concentração de deutério ou  $^{18}\text{O}$  no vapor d'água

Da expressão acima temos que:

$$VdR_L + R_L dV = R_v dV \quad (2.2)$$

sendo:

$$\frac{R_L}{R_v} = \alpha \text{ (fator de fracionamento)}$$

então:

$$\frac{dR_L}{R_L} = \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \frac{dV}{V} \quad (2.3)$$

Integrando a expressão acima temos:

$$R_L = R_L^0 \cdot f^{\left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right)} \quad (2.4)$$

onde:

$$f = \frac{V}{V_0} \quad (\text{fração da água remanescente})$$

$R_L^0$  = é a concentração de D ou  $^{18}\text{O}$  na água inicial

Substituindo-se R por  $\delta$ , onde

$$\delta = \left[ \frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right] \cdot 10^3$$

temos:

$$\delta_L = (\delta_L^0 + 1) f^{(1/\alpha - 1)} - 1 \quad (2.5)$$

ou, fazendo

$$\lambda = \ln(1 + \delta)$$

temos:

$$\lambda - \lambda_0 = \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \ln f \quad (2.6)$$

que é a equação de destilação de Rayleigh.

## 2.2 – Evaporação de Água de um Reservatório em Condições Naturais

STOLF, 1977<sup>(25)</sup>, baseando-se no trabalho de CRAIG e GORDON, 1965<sup>(6)</sup>, fez vários estudos matemáticos detalhados para balanço de água em reservatórios, em função tanto da variação na concentração de sal dissolvido, quanto da variação na concentração de  $^{18}\text{O}$  ou D, e também em função da concentração de sal e  $^{18}\text{O}$  ou D conjuntamente.

No presente trabalho, o nosso interesse principal é estudar o balanço de água em reservatórios em escala de laboratório, cuja variação do volume de água se deve apenas à evaporação, por meio da variação nas concentrações isotópicas de  $^{18}\text{O}$  e D. Para este caso considera-se o seguinte modelo matemático, desenvolvido por STOLF, 1977<sup>(25)</sup>.

Seja um reservatório de água evaporando em condições naturais. O volume da água após um certo tempo é dado pela seguinte expressão:

$$V = V_0 - V_e \quad (2.7)$$

onde:

$V_0$  = volume da água do reservatório no tempo  $t_0$

$V$  = volume d'água do reservatório no tempo  $t$

$V_e$  = volume d'água perdida por evaporação de  $t_0$  à  $t$ .

Considerando-se a evaporação um processo dinâmico, no qual há igualmente passagem de moléculas do vapor para o líquido, o volume de água perdido por evaporação  $V_e$ , pode ser escrita de seguinte maneira:

$$V_e = V_v - V_c \quad (2.8)$$

onde

$V_v$  = é a massa de água vaporizada e removida da superfície líquida no intervalo de tempo  $t_0$  à  $t$

$V_c$  = massa d'água do vapor atmosférico condensada no reservatório de  $t_0$  à  $t$ .

Portanto a equação (2.7) pode ser escrita como:

$$V = V_0 + V_c - V_v \quad (2.9)$$

Num intervalo de tempo  $dt$  temos que:

$$dV = dV_c - dV_v$$

mas da equação (2.7) tem-se:

$$dV = - dV_e$$

portanto:

$$dV_e = dV_v - dV_c \quad (2.10)$$

Considerando a densidade igual a unidade, a massa do isótopo pode ser expressa pelo produto do volume pela concentração isotópica. Num instante  $t$  a massa do isótopo será então  $V.R$  onde  $R$  é a concentração isotópica.

Portanto a variação da massa do isótopo num intervalo de tempo  $dt$  é dada por:

$$d(V \cdot R_L) = R_c dV_c - R_v dV_v \quad (2.11)$$



onde

$R_L$  = é a concentração isotópica d'água do reservatório no tempo t

$R_c$  = é a concentração isotópica do vapor que penetra a partir do vapor atmosférico no tempo t

$R_v$  = concentração isotópica da água vaporizada a partir do líquido e removida para a atmosfera

Considerando  $R_v = \frac{R_L}{\alpha}$

onde  $\alpha$  é o fator de fracionamento devido a mudança de fase.

Portanto a equação (2.11) se transforma em:

$$d(V \cdot R_L) = R_c \cdot dV_c - \frac{R_L}{\alpha} \cdot dV_v \quad (2.12)$$

Segundo GONFIANTINI, 1965<sup>(17)</sup>,  $dV_c$  e  $dV_v$  podem ser relacionados através da expressão:

$$\frac{dV_c}{dV_v} = h \quad \text{ou} \quad dV_c = h \cdot dV_v \quad (2.13)$$

onde h é a umidade relativa da atmosfera.

Como:

$$dV_o = dV_v - dV_c$$

$$dV_o = dV_v - h \cdot dV_v$$

$$dV_o = (1 - h) \cdot dV_v$$

$$dV_v = \frac{dV_o}{(1 - h)} \quad (2.14)$$

Substituindo as equações (2.13) e (2.14) em (2.12) temos:

$$d(V \cdot R_L) = R_c \cdot h \cdot dV_v - \frac{R_L}{\alpha} \cdot \frac{dV_o}{(1 - h)}$$

$$d(V \cdot R_L) = R_c \cdot \frac{dV_o}{(1 - h)} - \frac{R_L}{\alpha} \cdot \frac{dV_o}{(1 - h)}$$

$$d(V \cdot R_L) = \left[ hR_c - \frac{R_L}{\alpha} \right] \frac{dV_o}{(1 - h)}$$

como  $dV = -dV_0$

$$d(V \cdot R_L) = \left[ -h R_c + \frac{R_L}{\alpha} \right] \frac{dV}{(1-h)}$$

$$d(V \cdot R_L) = \left[ \frac{R_L}{\alpha} - h R_c \right] \frac{dV}{(1-h)}$$

$$d(V \cdot R_L) = \left[ \frac{1/\alpha}{(1-h)} \cdot R_L - \frac{h R_c}{(1-h)} \right] dV$$

$$V dR_L + R_L dV = \left[ \frac{1/\alpha}{(1-h)} \cdot R_L - \frac{h}{(1-h)} R_c \right] dV$$

$$V dR_L = \left[ \left[ \frac{1/\alpha}{(1-h)} - 1 \right] R_L - \frac{h}{(1-h)} R_c \right] dV$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{dR_L}{\left[ \frac{1/\alpha}{(1-h)} - 1 \right] R_L - \left[ \frac{h}{(1-h)} R_c \right]}$$

$$\text{fazendo } A = \frac{1/\alpha - (1-h)}{(1-h)} \quad (2.15)$$

$$B = \frac{h}{1-h} \quad \text{vem,} \quad (2.16)$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{dR_L}{A \cdot R_L - B \cdot R_c}$$

Considerando A e B,  $R_c$  constantes, pode-se integrar.

Temos então:

$$\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \frac{1}{A} \int_{R_L^0}^{R_L} \frac{d \cdot R_L}{R_L - B/A \cdot R_c}$$

$$\ln \frac{V}{V_0} = \frac{1}{A} \ln \frac{R_L - B/A \cdot R_c}{R_L^0 - B/A \cdot R_c}$$

$$\frac{V}{V_0} = \left[ \frac{R_L - B/A \cdot R_c}{R_L^0 - B/A \cdot R_c} \right]^{1/A} \quad (2.17)$$

para  $V = V_0$  tem-se que  $R_L = R_L^0$

e para  $V \rightarrow 0$   $R_L \rightarrow B/A \cdot R_c$

Para efeito de estabelecer um conceito físico para a concentração final do líquido pode-se escrever

$R_L^F = \frac{B}{A} R_c$  ou substituindo B e A por seus valores

$$R_L^F = \frac{h}{1 - \alpha - (\alpha - h)} \cdot R_c \quad (2.18)$$

onde  $R_L^F$  = concentração isotópica final do líquido.

Portanto a concentração final da fase líquida é uma função da concentração do vapor de água atmosférico condensado no reservatório, da umidade relativa e do fator de fracionamento líquido-vapor.

Portanto a equação (2.17) torna-se

$$\frac{V}{V_0} = \left[ \frac{R_L - R_L^F}{R_L^0 - R_L^F} \right]^{1/A} \quad (2.19)$$

Considerando  $\frac{V}{V_0} = f$  fração de líquido remanescente tem-se:

$$f = \left[ \frac{R_L - R_L^F}{R_L^0 - R_L^F} \right]^{1/A}$$

ou

$$f^A = \frac{R_L - R_L^F}{R_L^0 - R_L^F}$$

reescrivendo-se, tem-se

$$R_L = (R_L^0 - R_L^F) f^A + R_L^F$$

em termos de  $\delta$  para um dado padrão tem-se

$$\delta_L^F = \delta_L^F + (\delta_L^O - \delta_L^F) f^A \quad (2.20)$$

onde

$$\delta_L^F = \frac{R_L^F - R_p}{R_p} = \frac{B/A R_c - R_p}{R_p}$$

$R_p$  = razão isotópica do padrão

como:

$$\delta_c = \frac{R_c - R_p}{R_p} = \frac{R_c}{R_p} - 1 \quad \text{ou} \quad R_c = (\delta_c + 1) R_p$$

vem:

$$\delta_L^F = \frac{B/A (\delta_c + 1) \cdot R_p - R_p}{R_p} = B/A (\delta_c + 1) - 1$$

$$\delta_L^F = \frac{h}{1/\alpha - (1-h)} (\delta_c + 1) - 1 \quad (2.21)$$

Da equação (2.20) substituindo o valor de A tem-se:

$$\delta_L = \delta_L^F - (\delta_L^F - \delta_L^O) \cdot f \cdot \frac{1/\alpha - (1-h)}{(1-h)}$$

como  $\epsilon = 1/\alpha - 1$  (fator de enriquecimento)

$$\delta_L = \delta_L^F - (\delta_L^F - \delta_L^O) \cdot f \cdot \frac{(1+\epsilon) - (1-h)}{(1-h)}$$

$$\delta_L = \delta_L^F - (\delta_L^F - \delta_L^O) \cdot f \cdot \left[ \frac{\epsilon+h}{1-h} \right]$$

Subtraindo  $\delta_L^O$  em ambos os membros temos:

$$\delta_L - \delta_L^O = \delta_L^F - \delta_L^O - \delta_L^F \cdot f \cdot \left[ \frac{\epsilon+h}{1-h} \right] + \delta_L^O \cdot f \cdot \left[ \frac{\epsilon+h}{1-h} \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= \delta_L^F \left(1 - f \frac{e+h}{1-h}\right) - \delta_L^0 \left(1 - f \frac{e+h}{1-h}\right) \\
 &= (\delta_L^F - \delta_L^0) \left(1 - f \frac{e+h}{1-h}\right)
 \end{aligned}$$

Substituindo  $\delta_L^F$  temos:

$$\begin{aligned}
 \delta_L - \delta_L^0 &= \left(\frac{h(\delta_c + 1)}{e+h} - 1 - \delta_L^0\right) \left(1 - f \frac{e+h}{1-h}\right) \\
 \delta_L - \delta_L^0 &= \frac{h(\delta_c - \delta_L^0) - e(1 + \delta_L^0)}{e+h} \left(1 - f \frac{e+h}{1-h}\right)
 \end{aligned}$$

Como  $\delta_L^0$  e  $e \ll 1$

$$\delta_L - \delta_L^0 = \frac{h(\delta_c - \delta_L^0) - e}{h+e} \left(1 - f \frac{e+h}{1-h}\right) \quad (2.22)$$

Considerando-se  $h$ ,  $\delta_c$  e  $e$  constantes, a solução da equação (2.22) consiste em determinar os parâmetros  $\frac{h(\delta_c - \delta_L^0) - e}{h+e}$  e  $\frac{h+e}{1-h}$  que melhor se ajustam aos pares de valores experimentais  $\delta_L$  e  $f$ .

### 2.3 - A Relação $\delta^{18}\text{O}$ x $\delta_D$

Vimos no capítulo 1 que, os estudos detalhados realizados por CRAIG (1961)<sup>(3)</sup> em águas naturais, resultaram na chamada "linha meteórica" que representa a correlação existente entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta_D$  para águas de precipitação não sujeitas a excessiva evaporação. Os valores de  $\delta$  relativos ao padrão SMOW, são linearmente correlacionados pela reta:

$$\delta_D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 (‰_{00})$$

Para o caso de águas com uma certa taxa de evaporação, a seguinte correlação linear tem sido obtida, CRAIG, 1961<sup>(3)</sup>:

$$\Delta_D \approx 8 \Delta^{18}\text{O}$$

onde  $\Delta$  é  $(\delta - \delta^0)$  e  $\delta^0$  é o valor de  $\delta$  antes da água sofrer evaporação.

Na equação (2.20) vimos que:

$$\delta_L = \delta_L^F + (\delta_L^O - \delta_L^F) f^A$$

resolvendo para f temos:

$$f = \left[ \frac{\delta_L - \delta_L^F}{\delta_L^O - \delta_L^F} \right]^{1/A}$$

Como a fração de água remanescente f e a fração evaporada são as mesmas independentemente do isótopo considerado, temos:

$$f_D = f^{18O}$$

substituindo vem:

$$\left[ \frac{\delta_D - \delta_D^F}{\delta_D^O - \delta_D^F} \right]^{1/A_D} = \left[ \frac{\delta_{18O} - \delta_{18O}^F}{\delta_{18O}^O - \delta_{18O}^F} \right]^{1/A_{18O}}$$

$$\frac{\delta_D - \delta_D^F}{\delta_D^O - \delta_D^F} = \left[ \frac{\delta_{18O} - \delta_{18O}^F}{\delta_{18O}^O - \delta_{18O}^F} \right]^{\frac{A_D}{A_{18O}}} \quad (2.23)$$

onde  $A = \frac{1/\alpha - (1-h)}{1-h}$ , sendo  $\alpha$  diferente para cada isótopo considerado.

Como, o  $\alpha$  tanto para  $^{18}O$  como para D (Tabela 1.1) são valores próximos a 1, pode-se considerar  $A_D \approx A_{18O}$

Portanto a equação (2.23) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\delta_D \approx \delta_D^F - \frac{\delta_D^O - \delta_D^F}{\delta_{18O}^O - \delta_{18O}^F} \cdot \delta_{18O}^F + \frac{\delta_D^F - \delta_D^O}{\delta_{18O}^F - \delta_{18O}^O} \cdot \delta_{18O} \quad (2.24)$$

Considerando que as variáveis são apenas  $\delta_D$  e  $\delta_{18O}$ , a equação acima é a equação da reta do tipo:

$$\delta_D \approx a + b \delta_{18O} \quad (2.26)$$

com:

$$a = \delta_D^F - \frac{\delta_D^o - \delta_D^F}{\delta_{18O}^F - \delta_{18O}^o} \cdot \delta_{18O}^F$$

e

$$b = \frac{\delta_D^F - \delta_D^o}{\delta_{18O}^F - \delta_{18O}^o}$$

As constantes a e b são dependentes de  $\delta^F$  e  $\delta^o$ .

## CAPÍTULO III

### 3 – PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 – Coleta de Amostras

A coleta de amostras foi realizada numa área escolhida dentro do IEA, fora dos laboratórios. A área de coleta é isolada de obstáculos num raio equivalente a duas vezes a altura de qualquer construção mais próxima. Nesta área foram colocados os recipientes de evaporação de vários diâmetros e com diferentes volumes iniciais de água. Na Tabela III.1 estão apresentados os dados sobre os recipientes de evaporação. Utilizou-se recipientes circulares, a fim de minimizar o efeito de borda.

Todos os recipientes foram inicialmente calibrados em volume. 40 ml de amostra de água foram coletadas diariamente às 14,00 hs, durante o período de 26/07/77 a 08/08/77, até completa evaporação.

Tabela III.1

Dados Sobre os Recipientes de Evaporação

Recipiente de Evaporação	Diâmetro do recipiente (cm)	Altura do recipiente (cm)	Vol. de água (ml)
I	9,5	10	600
II	14,5	10	1 300
III	19,3	10	2 200
IV	24,2	10	4 000

Os recipientes ficaram expostos dia e noite sobre um suporte especialmente construído, a meio metro do solo. Nenhuma precipitação pluviométrica ocorreu durante toda a experiência.

Quando na coleta de cada amostra, mediu-se a temperatura e a umidade relativa média do local, e a temperatura da água. O volume da água remanescente foi obtido medindo-se o volume da água antes e depois de cada coleta.

### 3.2 – Técnicas de Medida

As técnicas de preparação das amostras e de medida de razão isotópica  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  em água por meio de espectrômetro de massa de duplo coletor, utilizadas neste trabalho, foram estabelecidas com base no trabalho pioneiro de EPSTEIN E MAYEDA (1953)<sup>(13)</sup>. No nosso trabalho utilizamos o espectrômetro de massa de duplo coletor, modelo MAT-230 da Varian-MAT, especialmente construído para medidas de razões isotópicas dos elementos leves.

As medidas das razões isotópicas  $\text{HD}/\text{H}_2$  nas amostras de água foram realizadas no laboratório do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), em Piracicaba, empregando-se um espectrômetro de massa modelo GD-150 da Varian-MAT. As amostras foram preparadas e analisadas segundo as técnicas descritas por FRIEDMAN, 1953<sup>(15)</sup> e MATSUI e colab., 1971<sup>(20)</sup>.

Os resultados para a razão isotópica  $\text{HD}/\text{H}_2$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  são convencionalmente apresentadas na notação delta ( $\delta$ ), que expressa a concentração relativa, como uma diferença em ppm, entre a amostra e um padrão. Assim, os valores de  $\delta$  para o oxigênio e deutério são definidos respectivamente por:

$$\delta_{^{18}\text{O}(0/00)} = \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O amostra} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O padrão}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O padrão}} \times 10^3 \quad (3.1)$$

$$\delta_{\text{D}(0/00)} = \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{amostra}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{padrão}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{padrão}}} \times 10^3 \quad (3.2)$$

Para estudos de hidrologia vários padrões têm sido propostos, sendo o padrão SMOW (Standard Mean Ocean Water) definido por CRAIG, 1961<sup>(14)</sup>, o mais convencionalmente utilizado para expressar as medidas isotópicas  $\text{HD}/\text{H}_2$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  em água.

Normalmente, utilizam-se padrões secundários, que são previamente calibrados em relação aos padrões internacionais, permitindo dessa maneira, a obtenção do valor de  $\delta$  em termos destes padrões através de simples expressões de recorrência.

Se a razão isotópica para uma determinada amostra é expressa por  $\delta'$ , relativamente a um padrão secundário, cujo valor em relação a um padrão internacional é  $\delta_p$ , o valor da razão isotópica em função do padrão internacional será dado por:

$$\delta = \delta' + \delta_p + \delta' \delta_p \quad (3.3)$$

Três amostras de água foram utilizadas como padrões secundários para as análises de  $^{18}\text{O}$  e D realizadas neste trabalho.

- a) IEA-1 – água do mar destilada (coletada pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, no Oceano Atlântico a 90 m de profundidade a latitude  $25^{\circ}01'0''\text{S}$  e longitude  $45^{\circ}42'0''\text{W}$  em julho de 1977).



b) CENA I – padrão secundário do CENA – Piracicaba.

c) CENA II – padrão secundário do CENA – Piracicaba.

Estes padrões foram calibrados no laboratório do CENA contra SMOW para  $^{18}\text{O}$  e D; os seguintes valores foram obtidos:

Tabela III.2

Valores de  $\delta$  dos Padrões Secundários em Relação ao SMOW

Padrão	$\delta^{18}\text{O}(‰)$	$\delta\text{D}(‰)$
IEA-I	- 0.34	-
CENA I	- 45.40	- 6.64
CENA II	- 4.00	- 1.22

### 3.3 – Preparação de Amostras

#### 3.3.1 – Método de Preparação de Amostras para Medida de Razões Isotópicas $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ em Amostras de Água

Para a determinação da razão isotópica  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  em amostras de água, por espectrômetro de massa de duplo coletor, segundo a técnica desenvolvida por EPSTEIN e MAYEDA, 1953, mede-se a razão  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}/\text{C}^{16}\text{O}_2$  do dióxido de carbono isotopicamente equilibrado com a amostra de água.

A Figura 3.1 mostra, o sistema construído no nosso laboratório, para a preparação das amostras usado na análise da razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .

O sistema é constituído por uma linha para admissão de dióxido de carbono aos frascos contendo amostras de água, e outra para a extração do  $\text{CO}_2$  após a realização do equilíbrio isotópico. Essas duas linhas estão ligadas numa linha principal de vácuo constituída por um tubo de pirez de 2,5 cm de diâmetro, onde é fixado um medidor de vácuo tipo termopar para controle e medida da pressão durante a preparação das amostras. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba de difusão de mercúrio e uma bomba rotativa. Numa extremidade da linha de admissão de dióxido de carbono, está conectado o tanque de dióxido de carbono. Nessa linha estão colocados quatro conexões para alto vácuo (juntas 14/35), onde são fixados os frascos contendo as amostras de água. Um manômetro de mercúrio é usado para indicar a pressão do dióxido de carbono introduzido nos frascos.

Procedimento experimental: são colocados 10 ml de amostra de água num recipiente de 50  $\text{cm}^3$ . Esse recipiente é conectado ao sistema de alto vácuo (Figura 3.1). A água é congelada com uma mistura de gelo seco e álcool, e o ar e os gases não condensáveis são bombeados da amostra de água pelo sistema de vácuo. Esta operação é repetida três vezes, para assegurar a completa purificação da amostra. Após estas operações, com a água na temperatura ambiente, introduz-se dióxido de carbono a uma pressão menor do que a pressão atmosférica (cerca de 500 mm Hg) a partir de um cilindro contendo dióxido de carbono de 99,95% de pureza. O recipiente é então levado para um banho termostático, onde reação de troca isotópica entre dióxido de carbono e a água se processa numa temperatura de  $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$  (Figura 3.3).

A seguinte reação ocorre:

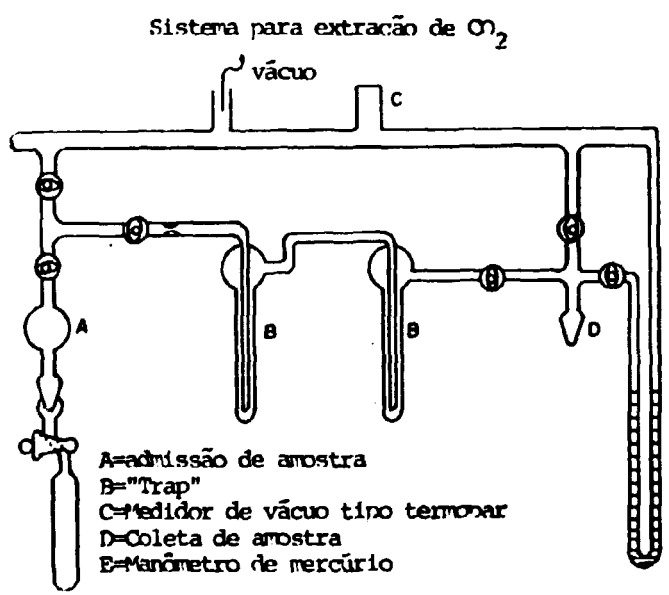
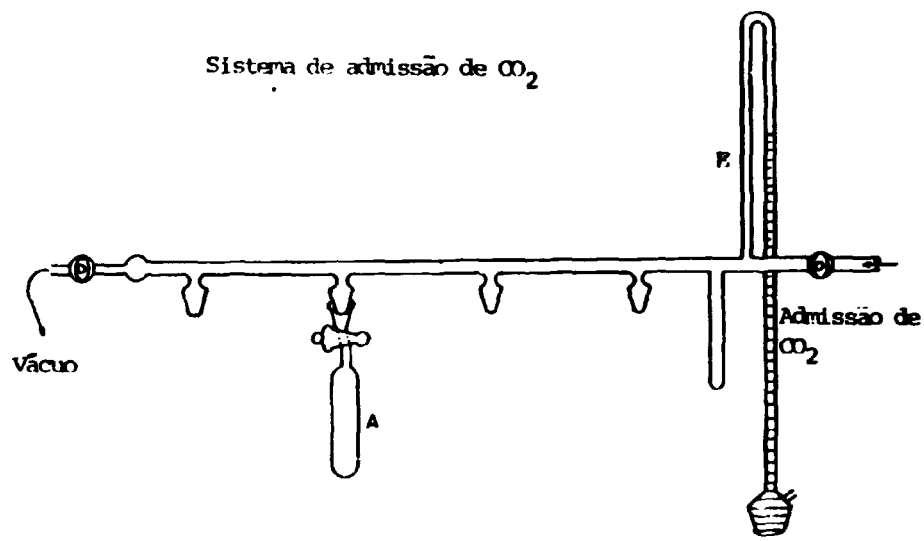


Figura 2.1 - Esquema do Sistema de Admissão e Extração de Dióxido de Carbono para Análise da Razão <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O das Amostras de Água.

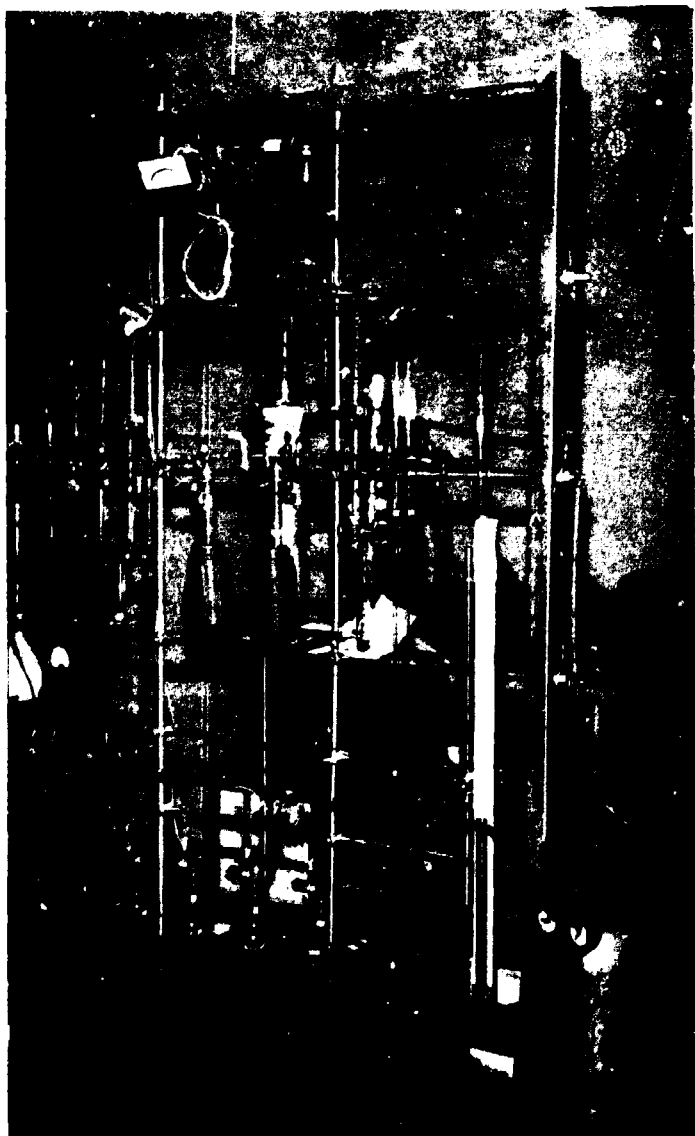
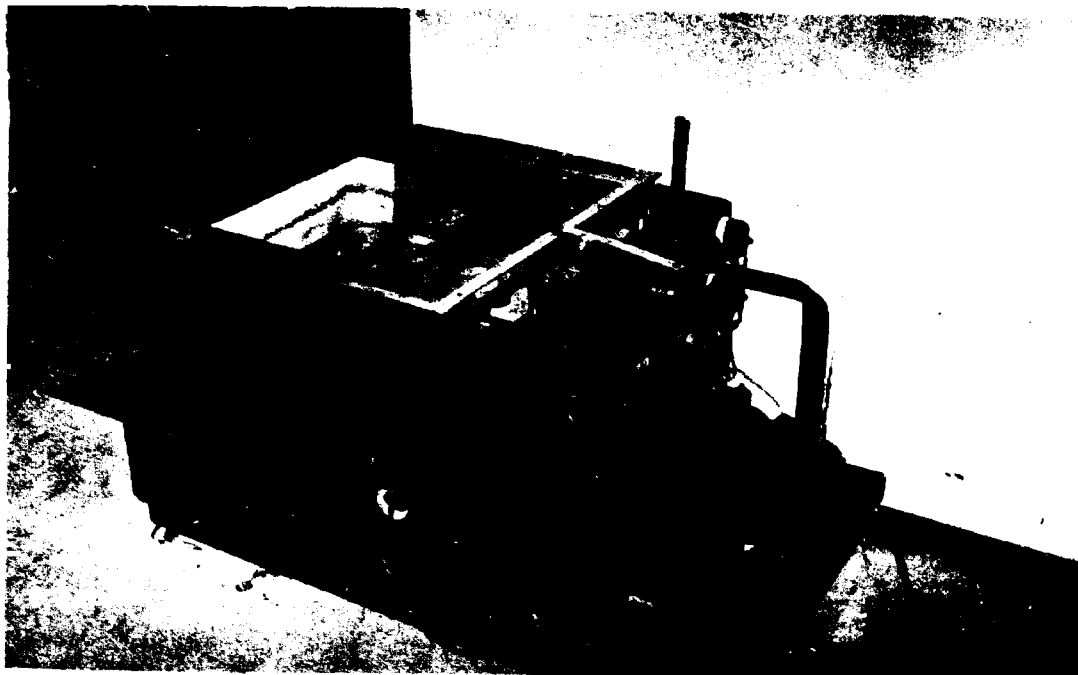
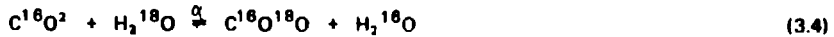


Figura 3.2 – Sistema de Admissão e Extração de Dióxido de Carbono para Análise da Razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  das Amostras de Água.



**Figura 3.3 – Banho Termostático (Variação da Temperatura de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ ).**



onde  $\alpha$  é o fator de fracionamento, e é dado pela seguinte relação:

$$\alpha = K^{1/n}$$

onde  $n$  é o número máximo de átomos de oxigênio trocáveis e  $K$  a constante de equilíbrio da reação<sup>(12)</sup>.

O tempo para a obtenção de equilíbrio isotópico foi considerado de aproximadamente 15 horas, com a amostra em constante agitação. Após este período, o frasco é levado novamente para a linha de vácuo para a extração de dióxido de carbono equilibrado isotopicamente com água. Experiências realizadas no nosso laboratório asseguram que após 15 horas, o equilíbrio para a reação acima é realmente atingido.

A amostra de água e a amostra padrão são preparadas exatamente nas mesmas condições. A razão  $C^{16}O^{18}O/C^{16}O_2$  no dióxido de carbono equilibrado com a amostra de água em relação à razão  $H_2^{18}O/H_2^{16}O$  na água é dada pela seguinte relação<sup>(12)</sup>:

$$(^{18}O/^{16}O)_{\text{água}} = \alpha (^{18}O/^{16}O)_{CO_2} \quad (3.5)$$

Escrevendo a equação acima em termos de  $\delta$ , onde

$$\delta = \left[ \frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{amostra}} - (^{18}O/^{16}O)_{\text{padrão}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{padrão}}} \right] \cdot 10^3$$

temos:

$$\left[ \frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{amostra de água}} - (^{18}O/^{16}O)_{\text{padrão } H_2O}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{padrão } H_2O}} \right] \cdot 10^3 =$$

$$\left[ \frac{\alpha (^{18}O/^{16}O)_{CO_2} - \alpha (^{18}O/^{16}O)_{CO_2 \text{ padrão}}}{\alpha (^{18}O/^{16}O)_{CO_2 \text{ padrão}}} \right] \cdot 10^3 \quad (3.6)$$

portanto  $\delta_{H_2O} = \delta_{CO_2}$  equilibrado com a água.

O fator de fracionamento  $\alpha$  para o  $^{18}\text{O}$  entre o dióxido de carbono e água foi medido por BOTTINGA e CRAIG, 1968<sup>(11)</sup>, encontrado um valor de  $1.0409 \pm 0.0002$  a  $25^\circ\text{C}$ . A exatidão na temperatura do banho termostático é muito importante, pois dados experimentais obtidos pelos autores acima, mostram que num intervalo de temperatura entre  $0 - 45^\circ\text{C}$ , tem-se uma variação na razão isotópica  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  de aproximadamente  $0.2\%$  por  $^\circ\text{C}$ .

### 3.3.2 – Método de Preparação de Amostras de Hidrogênio para Medidas de Razões Isotópicas $\text{HD}/\text{H}_2$ , em Água

As amostras de hidrogênio para análise da razão  $\text{HD}/\text{H}_2$ , são preparadas pelo método da decomposição de água por urânio metálico aquecido à temperatura acima de  $600^\circ\text{C}$ . Este é o método utilizado por FRIEDMAN, 1953<sup>(15)</sup> e MATSUI, 1971<sup>(20)</sup>, no laboratório em que foram realizadas as análises do presente trabalho.

### 3.4 – Espectrômetro de Massa MAT-230

O espectrômetro de massa utilizado para medidas da razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , apresenta dupla entrada e duplo coletor, e é especialmente destinado para medidas precisas de razões isotópicas de elementos leves, tais como,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}/\text{H}_2$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , etc.

O sistema de produção de íons, consiste de uma fonte de íons por impacto de elétrons, e a separação dos íons é realizada por meio de um campo magnético permanente de 5850 gauss, ângulo de deflexão de  $180^\circ$  e raio de deflexão de 5 cm.

A detecção dos íons é feita por um sistema de duplo coletor que está arranjado de tal maneira, que quando o feixe de menor abundância alcança um dos coletores, o mais abundante automaticamente alcança o outro coletor.

A esses dois coletores são conectados dois amplificadores A e B. A medida da razão entre os isótopos em questão é dada pela razão entre as tensões  $V_A = R_A I_A$  e  $V_B = R_B I_B$ , onde  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $I_A$  e  $I_B$  são, respectivamente, as resistências e intensidades iônicas nos amplificadores. No caso do espectrômetro utilizado neste trabalho a razão isotópica é fornecida diretamente na forma digital, e nesse caso, as tensões em ambos amplificadores são convertidos em frequência, e a razão dos isótopos é a razão entre as frequências  $f_A$  e  $f_B$ . A razão de conversão é tal que para uma voltagem de saída de 10 V corresponde a uma frequência de 10 kHz.

Após serem convertidos em pulsos as duas frequências  $f_A$  e  $f_B$  são alimentadas em contadores  $Z_A$  e  $Z_B$ . Quando o contador  $Z_B$  atingir um número de pulsos pré-estabelecidos um sinal eletrônico impede que qualquer outro pulso seja contado em  $Z_A$ . Este número de pulsos pré-estabelecido pode ser ajustável para  $10^4$ ,  $10^5$  ou  $10^6$ . O contador A mostra então o número de pulsos recebidos no intervalo de tempo para o contador B contar  $10^4$ ,  $10^5$  ou  $10^6$ . Este número é igual a razão das frequências  $f_A$  e  $f_B$  que é igual a razão das voltagens de saída dos amplificadores A e B.

#### 3.4.1 – Caracterização Operacional do Espectrômetro de Massa MAT-230

A determinação precisa das grandezas das correções nas medidas de razões isotópicas  $\text{HD}/\text{H}_2$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , devido aos efeitos de "background", mistura de gases nas válvulas de admissão e fracionamento são extremamente importantes, pois a máxima variação de composição isotópica natural que ocorrem nestes elementos são de poucas partes por mil, e geralmente variações dessa ordem de grandeza são de nosso interesse.

Antes de realizarmos as medidas para determinarmos os fatores de correção para as medidas de

razões isotópicas  $C^{16}O^{18}/^{16}CO_2$ , foram realizadas várias medidas isotópicas com o objetivo de caracterizar operacionalmente o espectrômetro de massa utilizado neste trabalho.

Para a caracterização do espectrômetro de massa em questão foram determinadas a sensibilidade de abundância (contribuição da intensidade iônica relativa de massa 44 na razão de massa 45), "background" e resolução do aparelho.

- a) Sensibilidade de abundância: é definido como a fração inversa do número de fons de massa  $M$  que são coletados na região de massa  $M + 1$ <sup>(10)</sup>. Na Figura 3.4 é mostrado a contribuição dos fons de massa 44 ( $CO_2$ ) na região de massa 45 ( $C^{13}O_2$ ). A sensibilidade de abundância calculada é  $8,8 \times 10^{-6}$ , que está de acordo com as especificações do fabricante.
- b) "Background": As intensidades iônicas devido aos gases residuais e vapor de água no tubo analisador e na fonte de fons, que constituem o "background" são medidos fazendo-se uma varredura desde massas pequenas,  $\frac{m}{e} = 2$ , até massas da ordem de  $\frac{m}{e} = 60$ , onde  $\frac{m}{e}$  é a razão massa-carga sem introdução de amostras.

A Figura 3.5 mostra o espectro obtido.

- c) Resolução do aparelho: a resolução do aparelho MAT-230, foi determinada pela seguinte equação:

$$R = \frac{b}{a} \frac{M}{\Delta M}$$

onde:

$\Delta M$  – diferença de massa entre os 2 picos

$M$  – é a massa do pico observado

$b$  – distância entre os dois picos

$a$  – largura do pico à 10% de altura.

O valor de  $R = 112$  encontrado, está de acordo com as especificações do fabricante (Figura 3.6).

### 3.4.2 – Fatores de Correção para o Espectrômetro de Massa MAT-230

Para o estudo das fontes de erros<sup>(2,10)</sup> que podem influenciar no cálculo da função delta ( $\delta$ ), os seguintes fatores foram estudados:

#### 3.4.2.1 – Correção Devido ao Efeito de Fracionamento no Sistema de Entrada

Esta correção é necessária para eliminar a possibilidade de diferentes fracionamentos nos dois reservatórios de gás amostra e padrão. É determinada pela medida da diferença na composição isotópica quando a mesma amostra é colocada nos dois reservatórios<sup>(10)</sup>.

A análise foi realizada com uma amostra de dióxido de carbono, obtida de um cilindro comercial, com uma pureza de 99,95%. Esta amostra foi dividida em duas porções que foram

$M_{45} = 8,5V$   
 $h = 0,075mV$

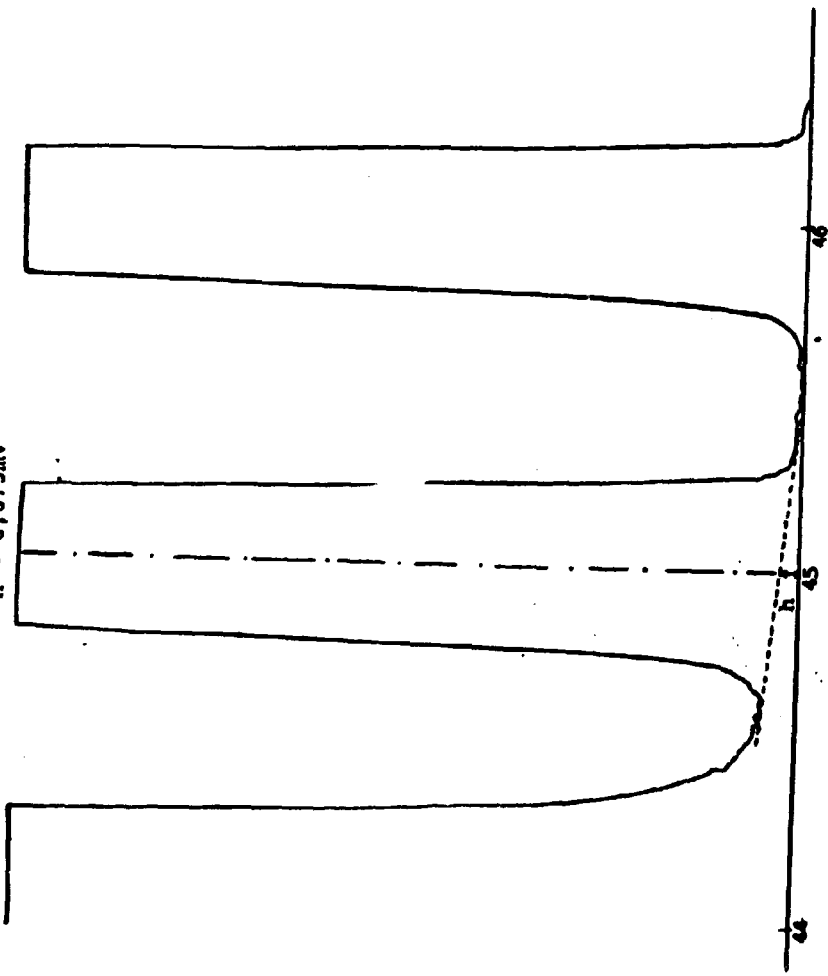


Figura 3.4 - Sensibilidade de Abundância.



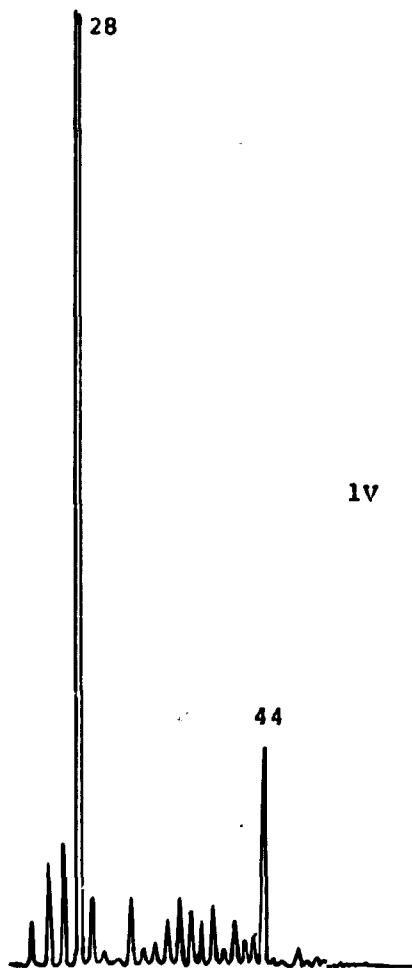


Figure 3.5 - Espectro do "background".

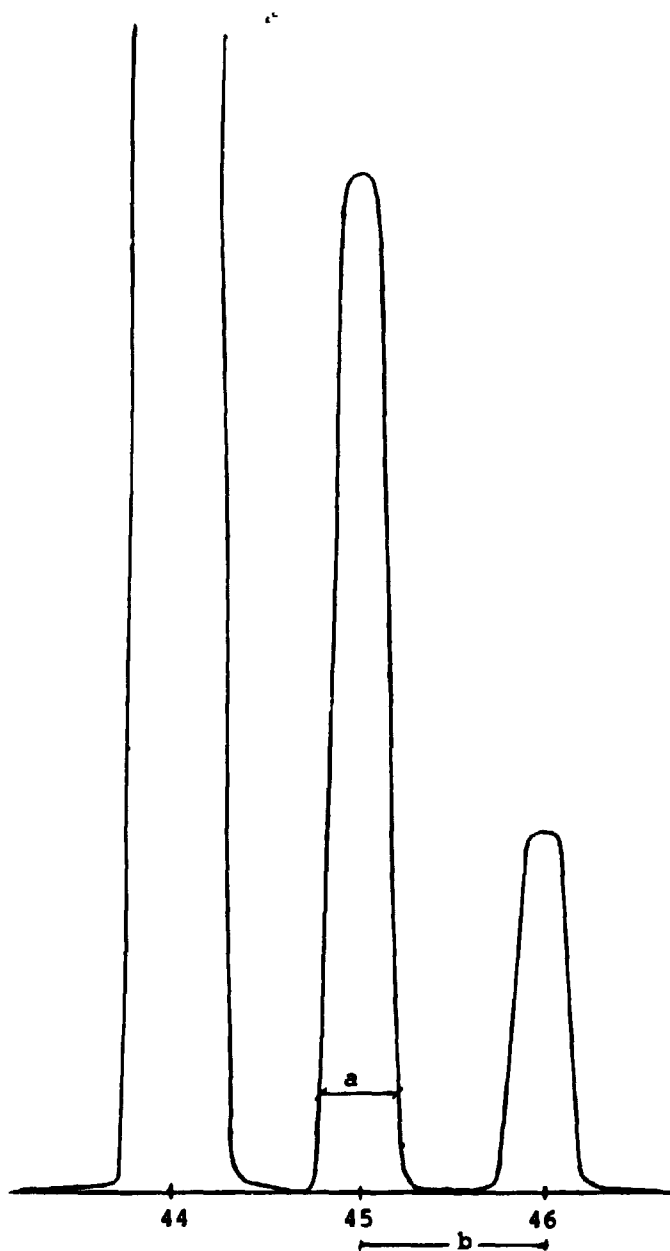


Figura 3.6 - Resolução do Aparelho.

introduzidas nos dois reservatórios e foram medidas as razões das massas 45/44 correspondente ao  $^{13}\text{C}$   $^{16}\text{O}$   $^{16}\text{O}/^{12}\text{C}$   $^{16}\text{O}$   $^{16}\text{O}$  e 46/(44 + 45) correspondente ao  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2 + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . Após estas medidas os gases contidos nos reservatórios foram trocados, isto é, o gás contido no reservatório amostra foi transferido para o reservatório padrão e vice-versa e as medidas foram repetidas eliminando-se o possível efeito da diferença entre as composições isotópicas das duas posições. Os dados obtidos em termos de  $\delta$  estão na Tabela III.3.

Para verificar se o valor da média das diferenças ( $\bar{d}$ ) pode ser considerado zero, aplica-se o teste  $t^{(21)}$  definido por:

$$t = \frac{|\bar{d}| \sqrt{n}}{s_d} \quad (3.7)$$

onde  $s_d$  é o desvio padrão do conjunto e  $n$  é o número de resultados. Adota-se o nível de confiança de 0,95 e no caso tem-se três graus de liberdade. O valor de  $t$  tabelado<sup>(21)</sup>, nessas condições é 3,18. Para o primeiro conjunto de dados da Tabela III.3, o  $t$  encontrado é 2,67; e para o 2º conjunto de dados o valor 2,44. Pode-se observar que os valores de  $t$  experimentais são menores que o valor teórico, e portanto pode-se concluir que a diferença é igual a zero, isto é, não há diferentes fracionamentos, nos dois reservatórios.

Tabela III.3

Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em Partes por Mil para Análise do Gás Dióxido de Carbono e a Diferença ( $d$ ) das Duas Séries de Medidas com os Desvios Padrões

CO <sub>2</sub> (Reservatório amostra)	CO <sub>2</sub> (Reservatório padrão)	
$\delta^{13}\text{C}(‰)$	$\delta^{13}\text{C}(‰)$	$d(‰)$
0,0170 ± 0,0973	0,0436 ± 0,0445	0,0303 ± 0,1071
0,0065 ± 0,0632	-0,0049 ± 0,0586	0,0008 ± 0,0662
-0,0365 ± 0,0747	-0,0001 ± 0,0368	0,0183 ± 0,0834
0,0308 ± 0,0563	0,0478 ± 0,0381	0,0393 ± 0,0675
$\delta^{18}\text{O}(‰)$	$\delta^{18}\text{O}(‰)$	$d(‰)$
0,0271 ± 0,0587	0,0169 ± 0,0661	0,0220 ± 0,0681
-0,0271 ± 0,0390	0,0181 ± 0,0422	-0,0045 ± 0,0573
0,0242 ± 0,0564	0,0181 ± 0,0610	0,0211 ± 0,0832
0,0248 ± 0,0659	0,0254 ± 0,0810	0,0251 ± 0,1044

#### 3.4.2.2 - Reprodutibilidade

- a) Reprodutibilidade para medidas repetidas da mesma amostra (análise feita em dois dias sucessivos).

As amostras de dióxido de carbono para estas medidas, foram também obtidas do cilindro de

dióxido de carbono, considerando tanto como amostra quanto padrão o mesmo gás. Após a primeira medida (1º dia) o gás foi retirado do Espectrômetro de Massa e recolocado no frasco (Tabelas III.4 e III.5).

Fazendo-se um tratamento estatístico dos dados como no item anterior, encontra-se para o primeiro conjunto de dados o valor do teste  $t = 0,21$ , e para o 2º conjunto de dados o valor de  $t = 0,49$ . No nível de significância de 0,05 o valor tabelado de  $t$  para nove graus de liberdade é 2,26 que é um valor bem maior que o valor experimental encontrado. Com isso podemos concluir que os valores dos desvios obtidos nas duas séries são iguais, porque a diferença é igual a zero. Portanto podemos concluir que o espectrômetro apresenta resultados reprodutíveis.

b) Estudo da variação no valor  $\delta$  para  $^{18}\text{O}$  e  $^{13}\text{C}$ , numa amostra de dióxido de carbono em função do tempo

Um outro teste de reprodutibilidade foi realizado medindo-se razões isotópicas  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em dióxido de carbono. Tanto o  $\text{CO}_2$  amostra quanto o padrão foram obtidos de um tanque de  $\text{CO}_2$  com 99,95% de pureza. As medidas foram realizadas com intervalos de 30 minutos tanto para  $^{18}\text{O}$  como para  $^{13}\text{C}$ . Os resultados estão nas Tabelas III.6 e III.7.

Para analisar os resultados das Tabelas III.6 e III.7, comparou-se a variância média das medidas ( $s_1^2$ ) com a variância do conjunto de resultados ( $s_2^2$ ). A variância do conjunto deve ser estatisticamente maior ou igual à variância média das medidas, porque a primeira inclui a segunda. A variância do conjunto de resultados:  $x_i$  é definida por:

$$s_2^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \quad (3.8)$$

enquanto que a variância média é definida por:

$$s_1^2 = \frac{\sum s_i^2}{n} \quad (3.9)$$

onde  $s_i$  é o erro de cada medida.

Para verificar se as variâncias são iguais aplica-se o teste  $F^{(21)}$  cujo valor se acha pela equação:

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} \quad (3.10)$$

Como o valor de  $F$  é sempre maior que 1, em alguns casos houve necessidade de inverter a relação dada pela equação (3.10), mas o valor achado ( $F = 1,80$ ,  $F = 1,23$  e  $F = 1,20$ ) indicou que as variâncias são estatisticamente iguais num nível de confiança de 95%.

No caso do  $\delta^{13}\text{C}$  da Tabela III.7, o valor de  $F$  experimental ( $F = 4,21$ ) foi maior que o tabelado ( $F = 3,1$ ) no nível de confiança considerado. Entretanto, o valor de  $F$  experimental foi menor que o valor tabelado para um nível de confiança de 99%. Como é um caso em quatro experimentos, pode-se concluir que as medidas realizadas foram reprodutíveis.

c) Verificação da reprodutibilidade das amostras de dióxido de carbono reintroduzidas no espectrômetro de massa.

Tabela III.4

Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para Verificação de Reprodutibilidade  
nas Medidas Repetidas

$$\delta^{13}\text{C}(‰)$$

Nº de Medidas	1a. análise	2a. análise	d
1	0,0436	0,0449	-0,0013
2	-0,0049	0,0419	-0,0468
3	-0,0337	0,0258	-0,0595
4	0,0478	-0,0505	0,0983
5	0,0425	0,0773	-0,0348
6	0,0008	-0,0322	0,0330
7	0,0044	-0,0238	0,0282
8	0,0238	0,0219	0,0019
9	-0,0020	0,0008	0,0028
10	0,0111	0,0032	0,0079

$$\bar{d} = 0,0030$$

$$t = 0,49$$

Tabela III.5

Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  para Verificação de Reprodutibilidade  
nas Medidas Repetidas

$$\delta^{18}\text{O}(‰)$$

Nº de Medidas	1a. análise	2a. análise	d
1	0,0169	0,0544	-0,0375
2	0,0181	0,2120	-0,1939
3	0,0254	0,0423	-0,0169
4	0,0048	0,0085	-0,0037
5	-0,0448	0,0670	0,1118
6	-0,0387	-0,0639	0,0252
7	-0,0527	0,0068	0,0595
8	0,0057	0,0341	-0,0284
9	0,0212	-0,0409	0,0630
10	0,1763	-0,0011	0,1774

$$\bar{d} = 0,0156$$

$$t = 0,21$$

Tabela III.8

Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de uma Amostra de Dióxido de Carbono  
em Função do Tempo

Análise Nº	$\delta^{13}\text{C} (0/100)$	$\delta^{18}\text{O} (0/100)$
01	$-0,0436 \pm 0,0169$	$-0,0169 \pm 0,0661$
02	$-0,0049 \pm 0,0586$	$-0,0181 \pm 0,0422$
03	$-0,0013 \pm 0,0369$	$-0,0181 \pm 0,0610$
04	$-0,0478 \pm 0,0381$	$-0,0252 \pm 0,0812$
05	$-0,0425 \pm 0,0654$	$-0,0048 \pm 0,0713$
06	$-0,0337 \pm 0,0439$	$-0,0448 \pm 0,1084$
07	$-0,0044 \pm 0,0604$	$0,0544 \pm 0,0801$
08	$-0,0420 \pm 0,0210$	$-0,2119 \pm 0,1848$
09	$-0,0258 \pm 0,0331$	$-0,0422 \pm 0,0440$
10	$-0,0505 \pm 0,1007$	$-0,0085 \pm 0,0610$
11	$-0,0773 \pm 0,0692$	$-0,6667 \pm 0,0548$

Valor médio  $\bar{X} = 0,0375 \pm 0,0214$

$s_1 = \pm 0,0169$

$s_2 = 0,0214$

F = 1,60

$\bar{X} = 0,0299 \pm 0,0207$

$s_1 = \pm 0,0230$

$s_2 = 0,0207$

F = 1,23

Tabela III.7

Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de uma Amostra de Dióxido de Carbono  
em Função do Tempo

Análise Nº	$\delta^{13}\text{C}$ (o/oo)	$\delta^{18}\text{O}$ (o/oo)
01	-0,0219 ± 0,0376	-0,0841 ± 0,0326
02	-0,0008 ± 0,0580	0,0408 ± 0,0080
03	-0,0032 ± 0,0404	0,0011 ± 0,0287
04	-0,0048 ± 0,0774	0,0102 ± 0,0647
05	-0,0266 ± 0,0363	0,0403 ± 0,0679
06	-0,0171 ± 0,0317	-0,0034 ± 0,0811
07	-0,0131 ± 0,0406	-0,0623 ± 0,0361
08	-0,0171 ± 0,0841	0,0136 ± 0,1133
09	-0,0115 ± 0,0252	0,0068 ± 0,0493
10	-0,1461 ± 0,1394	0,0361 ± 0,0462

Valor médio  $\bar{X} = -0,0262 \pm 0,0429$

$s_1 = \pm 0,0209$

$s_2 = 0,0429$

F = 4,21

$\bar{X} = -0,0002 \pm 0,0419$

$s_1 = \pm 0,0460$

$s_2 = 0,00419$

F = 1,20

Este estudo foi realizado considerando como amostra o dióxido de carbono obtido do cilindro de 99,95% de pureza, e como padrão o dióxido de carbono preparado no nosso laboratório a partir de reação de carbonato de cálcio com ácido fosfórico 100%<sup>(118)</sup>. A amostra preparada foi recolhida em um frasco especial de tal maneira a poder introduzir alíquotas da amostra no espectrômetro numa mesma pressão. A quantidade de gás, dada pela voltagem de saída do amplificador para  $C^{16}O^{18}O$  para todas as alíquotas foi da ordem de 3,8 V (massa 46). A Tabela III.8 mostra os dados obtidos.

Para normalizar as duas séries de medidas cujas médias são diferentes, foi calculado o coeficiente de variação (desvio padrão em porcentagem sobre a medida) para os dois casos. Para aplicar o teste F os coeficientes de variação foram elevados ao quadrado e foi estabelecida a relação entre elas.

O valor de F tabelado com 6 e 6 graus de liberdade é 4,3 no nível de significância de 0,05. Como o valor experimental achado para F é 1,5 conclui-se que as variâncias dos conjuntos são iguais, isto é, as medidas são reprodutíveis.

d) Verificação da reprodutibilidade na preparação de amostras de água pelo sistema descrito na seção (3.3.1).

Vimos na seção (3.3.1) que a análise do conteúdo de  $^{18}O$  na água é comumente realizada equilibrando dióxido de carbono com a amostra de água e analisando a amostra de dióxido de carbono equilibrado<sup>(113)</sup>.

Neste estudo foram preparadas várias amostras de água a partir da mesma água e analisadas para o conteúdo de  $^{18}O$ .

Aproximadamente 15 horas foram consideradas suficientes para o equilíbrio  $CO_2 - H_2O$ .

A Tabela III.9 mostra os resultados obtidos com relação ao padrão arbitrário.

Neste caso também calculou-se  $s_1^2$  e  $s_2^2$  conforme feito para os dados das Tabelas III.5 e III.6, e aplicou-se o teste F. O valor de F tabelado para sete e oito graus de liberdade é 3,5, para o nível de confiança de 0,05.

Como o desvio padrão do conjunto de resultados ( $s_2^2$ ) traduz o erro total do método (preparação das amostras e medidas), e o erro individual de cada resultado representa só o erro da medida, o valor de F experimental encontrado (96,50) significa que o erro introduzido pelas amostras é bastante significativo, e bem maior que o erro introduzido pelas medidas.

Embora o erro na preparação de amostras, tenha sido significativo, o resultado final (média de oito preparações), apresenta um coeficiente de variação da ordem de 3%, que é um valor bastante baixo, visto que ele traduz o erro total do método.

## CAPÍTULO IV

### 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das medidas de razões isotópicas expressas na notação  $\delta$ , para as alíquotas de águas coletadas no período de 28/07/77 a 08/08/77, são apresentadas nas Tabelas IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 e IV.5. Incluem-se nas Tabelas, e umidade relativa média, temperatura de água, temperatura local e



Tabela III.8

Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  com Reintrodução da Amostra de Dióxido de Carbono no Espectrômetro de Massa

Alíquota	$\delta^{13}\text{C}(0/_{00})$	$\delta^{18}\text{O}(0/_{00})$
1	28.9034 $\pm$ 0,0827	19.3655 $\pm$ 0,0359
2	28.8971 $\pm$ 0,0503	19.3639 $\pm$ 0,0712
3	28.9081 $\pm$ 0,0377	19.3846 $\pm$ 0,0694
4	28.9764 $\pm$ 0,0542	19.3268 $\pm$ 0,0451
5	28.8899 $\pm$ 0,0293	19.3696 $\pm$ 0,0528
6	28.9332 $\pm$ 0,0548	19.3959 $\pm$ 0,0629
7	28.9098 $\pm$ 0,0450	19.3050 $\pm$ 0,0512

$$\bar{X} = 28.9227 \pm 0,0302$$

$$\bar{X} = 19,3659 \pm 0,0369$$

Tabela III.9

Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de Amostras de Água

AMOSTRA	$\delta^{18}\text{O}(0/_{00})$
$X_1$	-4,8654 $\pm$ 0,0293
$X_2$	-4,9034 $\pm$ 0,0350
$X_3$	-4,9865 $\pm$ 0,0285
$X_4$	-4,8352 $\pm$ 0,0378
$X_5$	-4,6032 $\pm$ 0,0069
$X_6$	-4,8092 $\pm$ 0,0276
$X_7$	-4,5995 $\pm$ 0,0304
$X_8$	-4,9328 $\pm$ 0,0213

$$\bar{X} = -4,8169$$

$$s_1 = \pm 0,0126$$

$$s_2 = \pm 0,1390$$

$$F = 98,50$$

Tabela IV.2

Concentração de  $^{18}\text{O}$  das Amostras de Água do Recipiente de Evaporação II  
Contendo Inicialmente 1300 ml de Água

Recipiente de Evaporação II						
data	U.R.%	$T_{(\text{H}_2\text{O})}$ °C	$T_{(\text{Local})}$ °C	%	$\delta^{18}\text{O}(0/_{00})$	$(\delta - \delta^{\circ})^{18}\text{O}(0/_{00})$
26/07	50	28.5	31.0	100	-5.30	0
27/07	52	28.5	31.5	91	-3.95	1.35
28/07	42	29.8	32.0	82	-1.22	4.08
29/07	37	28.5	33.2	72	0.52	4.78
30/07	38	25.5	33.0	62	3.95	9.25
01/08	43	25.5	33.0	26	12.58	17.88
02/08	86	20.5	19.5	20	7.21	12.51
03/08	85	20.5	22.5	17	14.47	19.77

Tabela IV.1

Concentração de  $^{18}\text{O}$  das Amostras de Água do Recipiente de Evaporação I  
Contendo Inicialmente 500 ml de Água

Recipiente de Evaporação I						
data	U.R.%	$T_{(\text{H}_2\text{O})}$ °C	$T_{(\text{Local})}$ °C	%	$\delta^{18}\text{O}(0/_{00})$	$(\delta - \delta^{\circ})^{18}\text{O}(0/_{00})$
26/07	50	28.5	31.0	100	-5.30	0
27/07	62	28.5	31.5	88	-2.95	2.35
28/07	42	29.9	32.0	77	-0.23	5.07
29/07	37	28.2	32.2	66	2.82	8.12
30/07	38	25.2	33.0	50	7.32	12.62

Tabela IV.3

Concentração de  $^{18}\text{O}$  das Amostras de Água do Recipiente de Evaporação III  
Contendo Inicialmente 2200 ml de Água

Recipiente de Evaporação III						
data	U.R.%	$T_{(\text{H}_2\text{O})}$ °C	$T_{(\text{Local})}$ °C	%	$\delta^{18}\text{O}(o/_{00})$	$(\delta-\delta^{\circ})^{18}\text{O}(o/_{00})$
26/07	50	26.5	31.0	100	-5.30	0
27/07	52	28.5	31.5	93	-3.41	1.89
28/07	42	29.5	32.0	78	-1.17	4.13
29/07	37	28.5	33.2	69	0.81	6.11
30/07	38	26.5	33.0	57	5.41	10.71
01/08	43	26.0	33.0	35	9.85	15.15
02/08	86	21.0	19.5	30	8.96	14.28
03/08	65	21.0	22.5	27	5.42	10.72
04/08	57	26.0	31.5	21	6.30	11.60
05/08	50	27.5	32.8	14	5.00	10.30

Tabela IV.4

Concentração de  $^{18}\text{O}$  das Amostras de Água do Recipiente de Evaporação IV  
Contendo Inicialmente 4000 ml de Água

Recipiente de Evaporação IV						
data	U.R.%	$T_{(\text{H}_2\text{O})} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{(\text{Local})} \text{ } ^\circ\text{C}$	f%	$\delta^{18}\text{O}(0/_{00})$	$(\delta-\delta^{\circ})^{18}\text{O}(0/_{00})$
26/07	50	26.5	31.0	100	-5.30	0
27/07	52	28.5	31.5	94	-3.85	1.55
28/07	42	29.5	32.0	87	-1.85	3.45
29/07	37	27.5	33.2	80	1.34	6.64
30/07	38	25.0	33.0	74	2.47	7.77
01/08	43	26.0	33.0	50	8.17	13.47
02/08	86	21.0	19.5	46	7.86	13.16
03/08	65	20.5	22.5	44	5.59	11.09
04/08	57	27.0	31.5	39	5.02	10.32
05/08	50	29.5	32.5	31	7.70	13.00
06/08	52	29.0	31.0	27	4.72	10.02

Tabela IV.5

Concentração de D das Amostras de Água do Recipiente de Evaporação III

Recipiente de Evaporação III						
data	U.R.%	$T_{(H_2O)} ^\circ C$	$T_{(Local)} ^\circ C$	f%	$\delta D(o/_{00})$	$(\delta - \delta^\circ)D(o/_{00})$
26/07	50	26.5	31.0	100	-34.15	0
27/07	52	28.5	31.5	93	-24.60	9.55
28/07	42	29.5	32.0	76	- 8.80	25.35
29/07	31	28.5	33.2	69	-13.70	20.45
30/07	38	25.5	33.0	67	16.25	50.40
01/08	43	26.0	33.0	35	39.55	73.70
02/08	86	21.0	19.5	30	38.90	73.05
03/08	65	21.0	22.5	27	29.70	63.85
04/08	57	26.0	31.5	21	23.55	57.70
05/08	50	27.5	32.8	14	49.30	83.45
06/08	52	27.2	31.0	4	53.75	87.90

fração da água remanescente (f). São apresentados também nas tabelas os resultados para a diferença ( $\delta - \delta^0$ ) para os vários estágios da evaporação. Durante o período estudado não ocorreu nenhuma precipitação pluviométrica.

Na Figura 4.1 estão os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  obtidos para os quatro recipientes de evaporação em função da fração da água remanescente, enquanto que a Figura 4.2 mostra os valores de  $\delta_D$  em função da fração da água remanescente, somente para o recipiente III.

Dos dados relativos ao recipiente de evaporação I (Tabela IV.1) de dimensões mais reduzidas (volume de água de 500 ml) observa-se que a água nesse recipiente evaporou completamente em cinco dias. Durante esse período, a umidade relativa média no local variou entre 52% e 38%, e a temperatura de,  $31^\circ\text{C}$  a  $33^\circ\text{C}$ . Aparentemente não houve alteração significativa da massa de vapor de água na região de coleta.

Para os demais recipientes a evaporação total foi observada após oito, dez e onze dias, respectivamente como mostram as Tabelas IV.2, IV.3 e IV.4. Podemos observar também que ocorreu significativa alteração na massa de vapor atmosférico a partir do sétimo dia de coleta (02/08). Houve um sensível aumento na umidade relativa e diminuição significativa na temperatura local. Isto indica, provavelmente, que a partir dessa data uma massa de água de diferente origem se localizou na região de coleta.

Da Figura IV.1, que mostra os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em função da fração de líquido remanescente para os quatro recipientes. Observa-se que o estado estacionário previsto para a evaporação em condições naturais<sup>(6,17)</sup>, é observado para os recipientes de evaporação II, III e IV.

Para o recipiente I, a concentração das espécies isotópicas pesadas aumentam assintoticamente, sem atingir a saturação até a coleta da última amostra. Provavelmente se uma menor quantidade tivesse sido retirada desse recipiente em cada coleta poderíamos ter condições de observar a saturação. Pois teríamos uma quantidade maior de dados que permitiriam um estudo mais detalhado do mecanismo de evaporação em condições naturais num volume reduzido de água numa atmosfera com uma massa de vapor d'água aparentemente com características inalteradas desde o início da evaporação. Podemos observar que para os recipientes II, III e IV os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  para amostras coletadas no sétimo dia de evaporação, quando da ocorrência de alteração na massa de vapor de água atmosférica sobre a superfície do líquido, são significativamente menores do que se poderia esperar se as curvas tivessem obedecido o mesmo comportamento, até então observado. Valores menores para  $\delta^{18}\text{O}$  são devido, provavelmente a um efeito de condensação de vapor de água atmosférico menos concentrado nas espécies isotópicas pesadas do que o vapor inicialmente presente na região. Uma outra hipótese é uma contribuição maior desse efeito de condensação, tendo em vista o aumento considerável na concentração do vapor de água atmosférico na superfície do líquido (umidade relativa de 86%). Nesse caso a concentração dos isótopos pesados no vapor poderia ser idêntica a do vapor de água inicialmente presente, houve apenas um aumento na quantidade de vapor de água de mesma história.

O mesmo efeito se observa para  $\delta_D$  em função da água remanescente como mostra a Figura 4.2.

Podemos verificar também na Figura 4.1 que quanto menor o volume do recipiente, maior é a variação de  $\delta$  em função do líquido remanescente.

#### 4.1 – Aplicação do Modelo Matemático Modificado de Rayleigh à Evaporação

A partir dos dados para  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta_D$  e f experimentalmente obtidos, neste trabalho e apresentados nas Tabelas I, II, III, IV e V foram ajustadas as curvas, descritas pela equação:

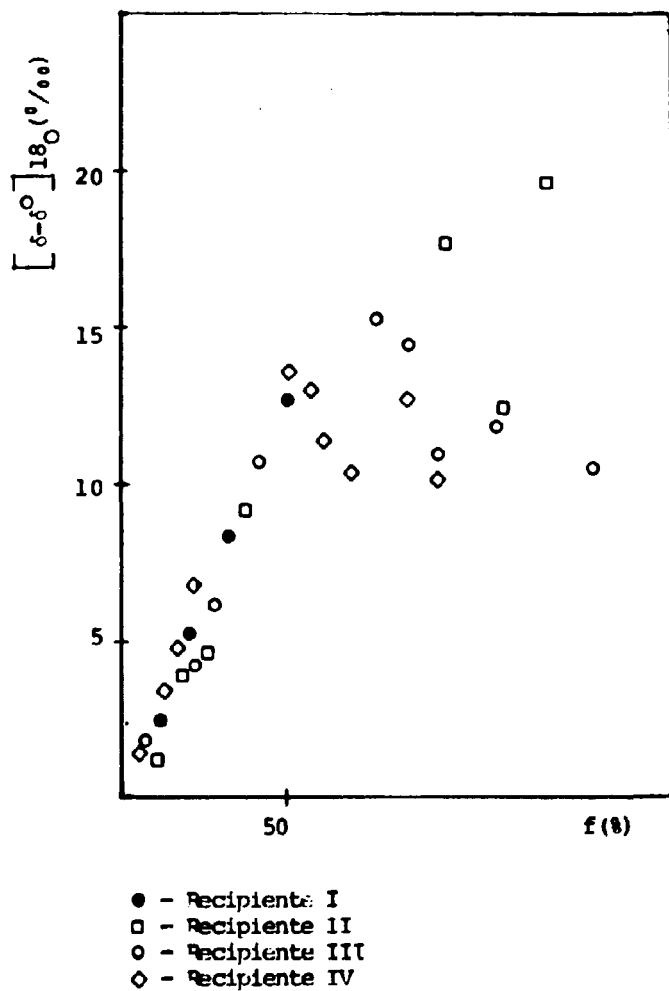


Figura 4.1 - Enriquecimento de  $^{18}\text{O}$  em Função de  $f$  para os Recipientes de Evaporação I, II, III e IV.

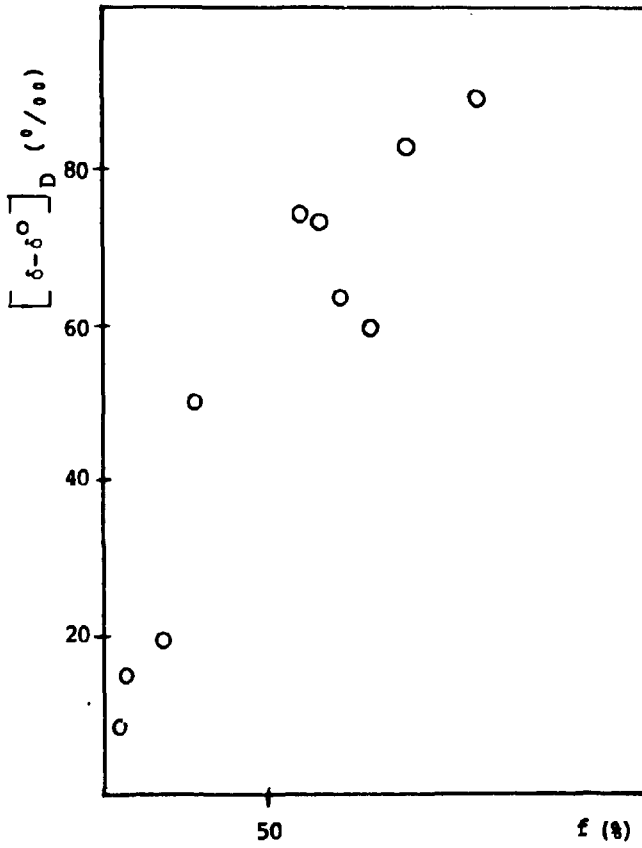


Figura 4.2 – Enriquecimento de D em Função de  $f$  para o Recipiente de Evaporação III.



$$\delta_L - \delta_L^0 = \frac{h(\delta_c - \delta_L^0) - e}{h + e} \left(1 - f \frac{e+h}{1-h}\right)$$

utilizando o computador IBM/370 do IEA, obtendo-se para os diferentes recipientes as seguintes soluções paramétricas:

Recipiente de evaporação I:

$$(\delta - \delta^0) 18O (0/_{00}) = 19.4 \pm 1.9 (1 - f^{(1.61 \pm 0.03)})$$

Recipiente de evaporação II:

$$(\delta - \delta^0) 18O (0/_{00}) = 19.3 \pm 1.4 (1 - f^{(1.04 \pm 0.03)})$$

Recipiente de evaporação III:

$$(\delta - \delta^0) 18O (0/_{00}) = 23.4 \pm 3.3 (1 - f^{(1.01 \pm 0.05)})$$

$$(\delta - \delta^0) D (0/_{00}) = 125.8 \pm 2.7 (1 - f^{(0.84 \pm 0.03)})$$

Recipiente de evaporação IV

$$(\delta - \delta^0) 18O (0/_{00}) = 31.4 \pm 2.7 (1 - f^{(0.81 \pm 0.02)})$$

As curvas foram ajustadas (Figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7) utilizando-se os dados  $\delta^{18}O$ ,  $\delta_D$  e  $f$  obtidos até a sexta coleta de água.

A umidade relativa média pode ser calculada a partir do expoente de  $f$ , da equação mostrada acima.

Na Tabela IV.6 são mostrados os valores da umidade relativa obtida a partir dos dados acima, para os diferentes recipientes.

Tabela IV.6

Valores da Umidade Relativa Média Obtida pela Equação (2.22)

Recipiente	h% (umidade relativa média)
I	60
II	51
III	50
IV	45

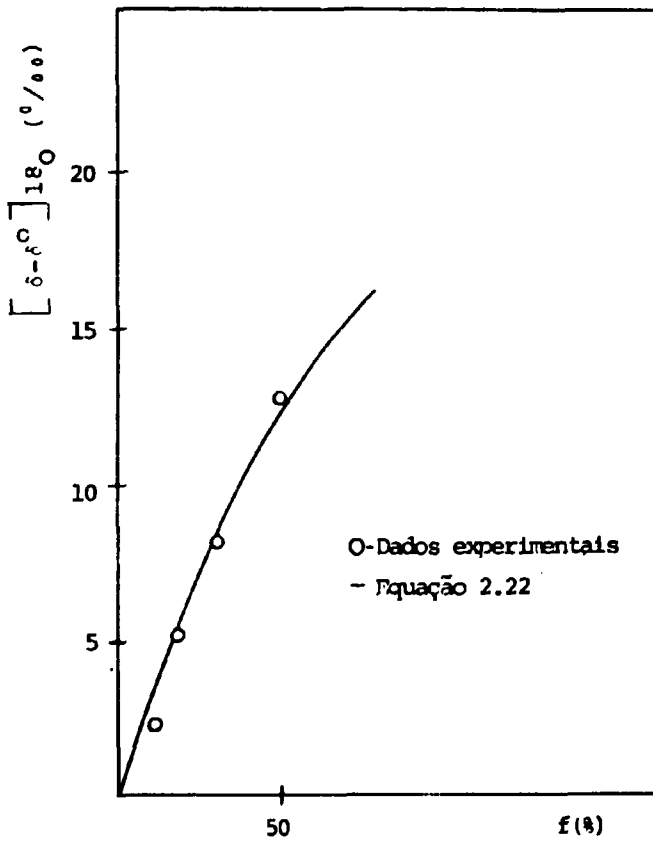


Figura 4.3 - Variação de  $\delta^{18}\text{O}$  com  $f$  para o Recipiente de Evaporação I. Função Ajustada aos Dados Experimentais.

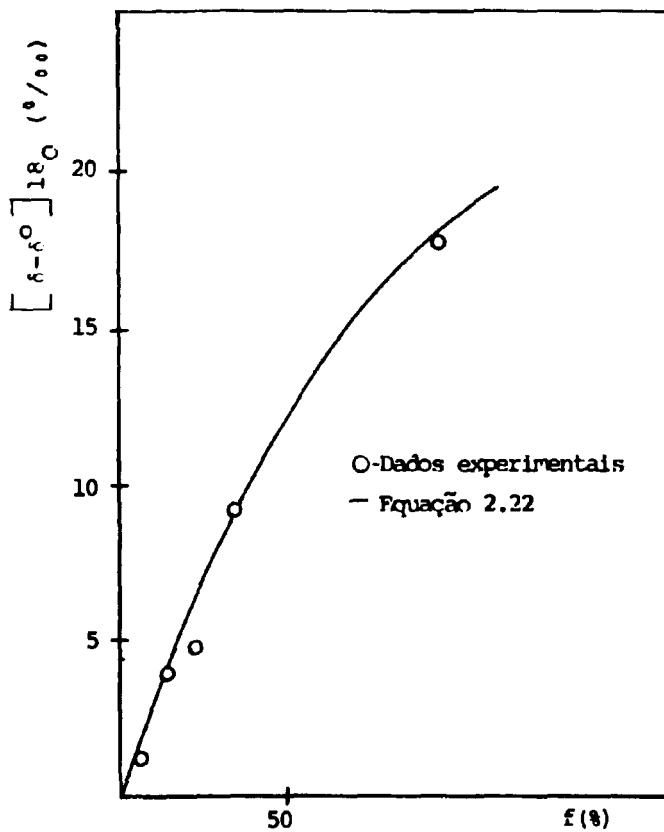


Figura 4.4 - Variação de  $\delta^{18}O$  com  $f$  para o Recipiente de Evaporação II. Função Ajustada aos Dados Experimentais.

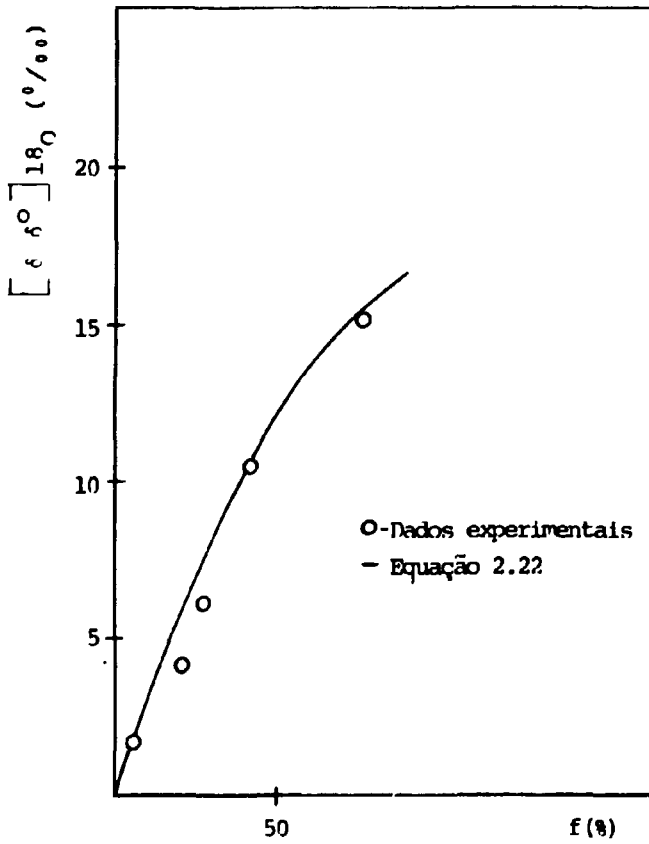


Figura 4.5 – Variação de  $\delta^{18}\text{O}$  com  $f$  para o Recipiente de Evaporação III. Função Ajustada aos Dados Experimentais.

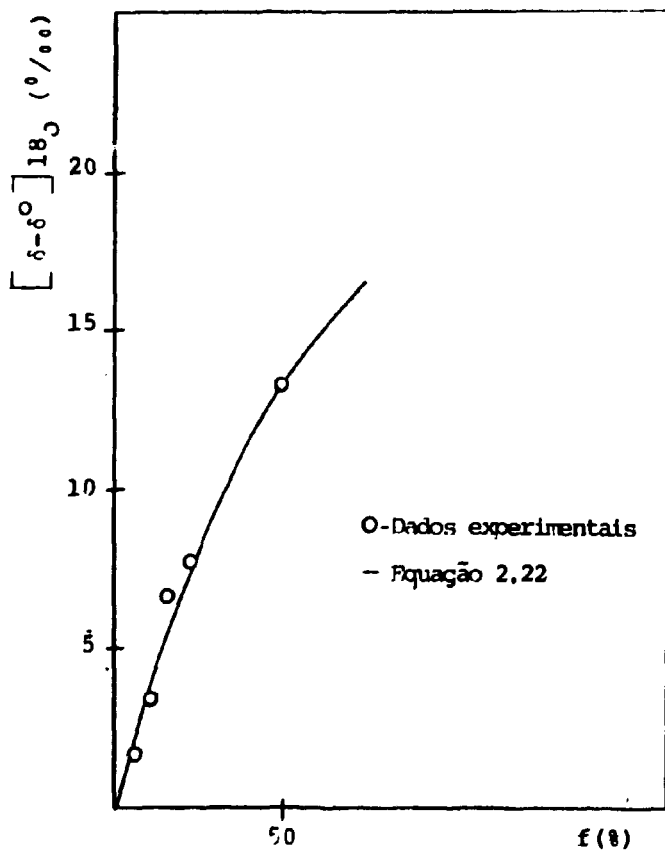


Figura 4.6 - Variação de  $\delta^{18}\text{O}$  com  $f$  para o Recipiente de Evaporação IV. Função Ajustada aos Dados Experimentais.

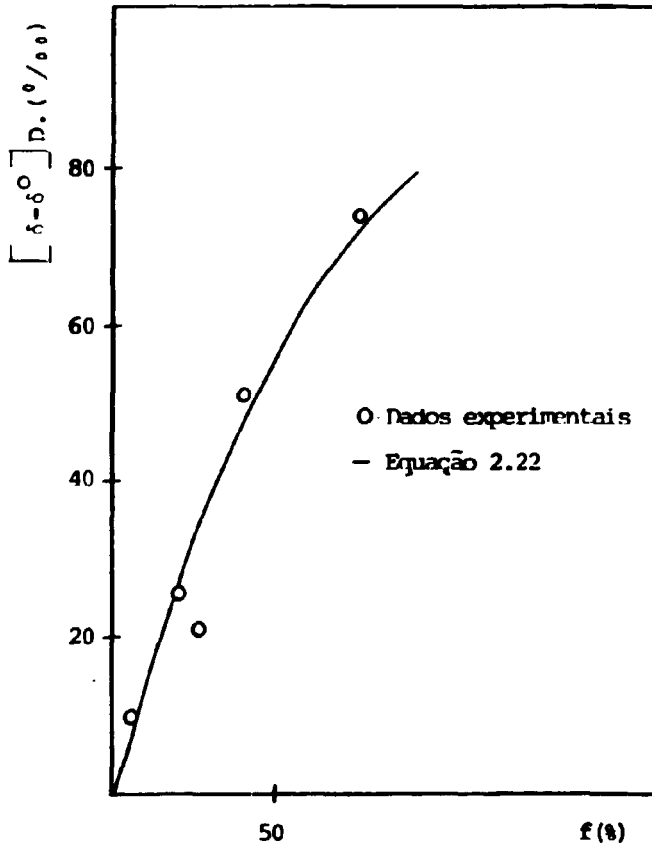


Figura 4.7 - Variação  $\delta_D$  com  $f$  para o Recipiente de Evaporação III. Função Ajustada aos Dados Experimentais.

Os valores de  $\delta_D$  acima mostrados são bastante próximos dos valores medidos no local de coleta de amostras que como pode se observar nas Tabelas IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 variam de 37% a 52%. Para o cálculo desses parâmetros utilizamos os pares de medidas de  $\delta$  e  $f$  experimentalmente obtidos até a sexta coleta, nas quais não foram registradas alterações significativas da massa de vapor d'água da atmosfera.

#### 4.2 - A Relação $\delta_D$ e $\delta^{18}O$ da Água em Evaporação

No item 2.3 vimos que a reta  $\delta_D = 8 \delta^{18}O + 10$  (o/oo) chamada "reta meteórica" representa a correlação existente entre os valores de  $\delta_D$  e de  $\delta^{18}O$  para águas de precipitações na maioria das localidades do globo<sup>(3)</sup>. No caso de águas que sofrem uma redução significativa em seu volume por evaporação, os parâmetros da reta diferem daqueles apresentados acima. Obtém-se um coeficiente angular em torno de cinco<sup>(3)</sup>

A partir dos dados do recipiente III foi calculada a melhor reta, que se ajusta aos pontos experimentais e a seguinte equação foi obtida:  $\delta_D = 4,06 \delta^{18}O - 8,73$  (o/oo). SANTIAGO e colab., 1965<sup>(24)</sup>, encontraram para a linha de evaporação do Açude Santo Antonio de Ruscas, durante o período das secas, a equação  $\delta_D = 5,0 \delta^{18}O + 0,4$  (o/oo). Para o Açude Quebra Unhas, STOLF, 1977<sup>(25)</sup>, determinou a equação  $\delta_D = 4,75 \delta^{18}O - 1,3$  (o/oo).

O coeficiente angular obtido em torno de cinco está de acordo com os valores esperados para amostras de águas sujeitas a evaporação.

A intersecção da "reta meteórica" com a linha de evaporação nos fornece os valores de  $\delta_D$  e  $\delta^{18}O$  da água antes de sofrer qualquer processo de evaporação. Supondo-se que a água inicialmente presente nos nossos tanques é uma água que não sofreu em sua história, evaporação significativa, o valor encontrado para a intersecção das duas retas (Figura 4.8) é de  $-5,9$  o/oo para  $\delta^{18}O$  e  $-37,5$  o/oo para  $\delta_D$  que são valores próximos àqueles encontrados experimentalmente ( $\delta^{18}O = -5,3$  o/oo e  $\delta_D = -34,15$  o/oo).

## CAPÍTULO V

### 5 - CONCLUSÃO

Os objetivos principais deste trabalho foram:

- a) implantar no I.E.A. uma metodologia de medidas de razão isotópica em amostras de água, por espectrometria de massa.
- b) estudar aspectos do mecanismo de evaporação de águas naturais em escala de laboratório, visando aplicação ao estudo do balanço de água em reservatórios, cuja variação de volume se deva à evaporação.

Ambos os objetivos foram alcançados. Dispõe-se atualmente, no I.E.A., de um laboratório de Isótopos Estáveis capacitado para medidas, segundo a técnica de Epstein e Mayeda, de razão isotópica  $^{18}O/^{16}O$  em amostras de água.

Um estudo estatístico dos resultados obtidos utilizando amostras de dióxido de carbono e água natural, revelaram uma adequada reprodutibilidade nas medidas de razão isotópica seja para uma mesma amostra seja para diferentes amostras preparadas da mesma matriz.

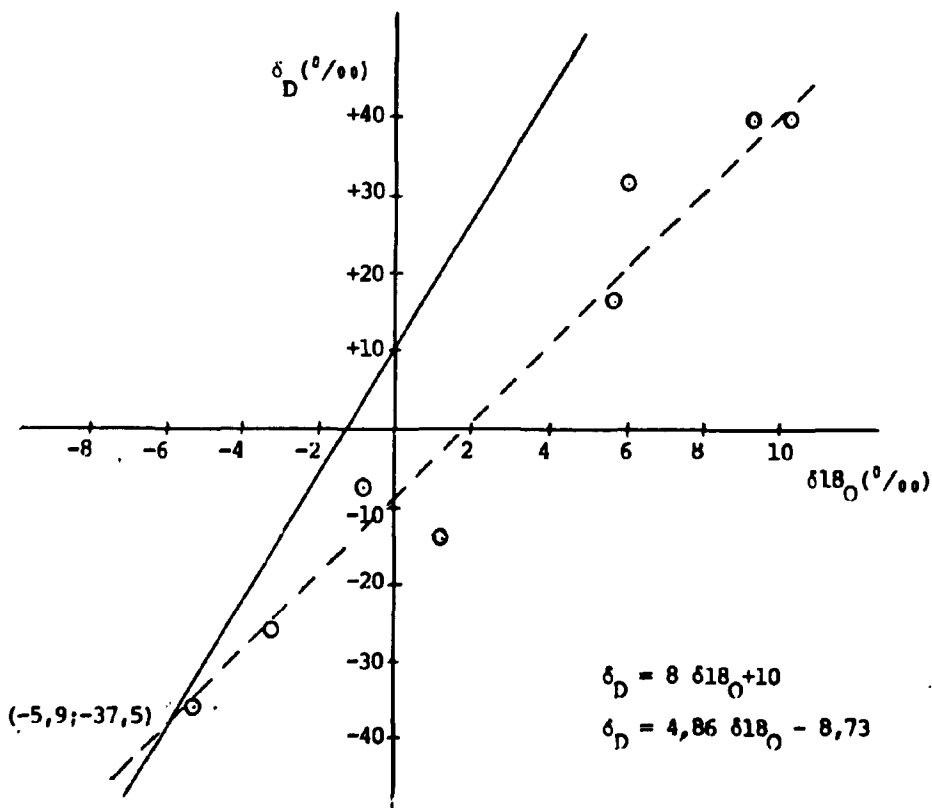


Figure 4.8 - Relação Entre  $^{18}O$  e D da Água do Recipiente III Durante o Período Estudado (26/07/77 a 08/08/77).



Dos resultados obtidos para quatro recipientes de evaporação, em escala de laboratório, conclui-se:

- i) A evaporação em condições naturais sem alterações significativas na massa de vapor de água atmosférico sobre os recipientes, obedece a lei de Rayleigh modificada. Observa-se o estado estacionário previsto por Craig para a evaporação em condições naturais.
- ii) As razões isotópicas  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $\text{HD}/\text{H}_2$  da água em evaporação são sensíveis a alterações na massa de vapor de água atmosférico sobre o líquido em evaporação.
- iii) Os valores para a umidade relativa média obtidos a partir dos dados de razão isotópica através da equação de Rayleigh modificado são compatíveis com os valores medidos durante a coleta das amostras.
- iiii) O coeficiente angular da reta obtida da correlação entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  estão de acordo com o valor esperado para águas naturais sujeitas à evaporação. A intersecção da reta meteórica de Craig com a reta obtida neste trabalho resulta em valores, para a razão isotópica  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $\text{HD}/\text{H}_2$  na água originalmente colocada nos recipientes de evaporação, concordantes com os valores obtidos experimentalmente nessas águas.

## ABSTRACT

~~This work~~ Procedures for measurements of isotopic ratios in natural waters have been developed, in order to study evaporation mechanism in reservoirs, in laboratory scale.

Rayleigh's model of evaporation is discussed, considering evaporation in the presence of atmospheric water vapor.

The results obtained for the variation of the concentration of  $\text{O}^{18}$  and D, in function of remaining water fraction for four evaporation reservoirs agree with the model presented and allow an estimation of the local average relative humidity.

The straight-line equation that relates the results for the concentrations of  $\text{O}^{18}$  and D in our samples is proper to water reservoirs subjected to a significant reduction in its volume by evaporation.

The content of  $\text{O}^{18}$  and D, in water prior the evaporation directly obtained from the intersection, of the meteoric with our line agree with the values measured for the water used to fill the reservoirs.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOTTINGA, Y. & CRAIG, H. Origin isotope fractionation between  $\text{CO}_2$  and water, and the isotopic composition of marine atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Earth planet. Sci. Lett.*, 2:285-95, 1968.
2. CRAIG, H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. cosmochim. Acta*, 12:133-49, 1957.
3. CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science (New York)*, 133(3465):1702-3, May 1961a.
4. CRAIG, H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science (New York)*, 133(3467):1833-4, Jun. 1961b.

5. CRAIG, H. & GORDON, L. I. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere. In: TORGIONI, E., ed. *Stable isotopes in oceanography studies and paleotemperature*. Pisa, lab. di Geologia Nucleare, 1965. p.9-130.
6. CRAIG, H.; GORDON, L. J.; HORIBE, Y. Isotopic exchange effects in the evaporation of water. *J. geophys. Res.*, 68:5079-88, 1963.
7. DALL'OLIO, A. *A composição isotópica das precipitações do Brasil: modelos isotérmicos e a influência da evapotranspiração na Bacia Amazônica*. Piracicaba, 1976. (Dissertação de mestrado).
8. DANSGAARD, W. The isotopic composition of natural waters. *Meddr Gronland*, 165: 1-120, 1961.
9. DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16:436-68, 1964.
10. DEINES, P. Mass spectrometer correction factors for the determination of small isotopic composition variations of carbon and oxygen. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, 4:283-95, 1970.
11. DINCER, T. The use of O-18 and deuterium concentrations in the balance of lakes. *Wat. Resour. Res.*, 4(6):1289-305, 1968.
12. EPSTEIN, S. Variations of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in nature and some geologic implications. In: ABELSON, P. H., ed. *Researches in geochemistry*. New York, N. Y., Wiley, 1959. p.217-40.
13. EPSTEIN, S. & MAYEDA, T. Variation of oxygen-18 content of water from natural sources. *Geochim. cosmochim. Acta*, 4:213-24, 1953.
14. FONTES, J. C. & GONFIANTINI, R. Comportament isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins sahariens. *Earth planet. Sci. Lett.*, 3:258-66, 1967.
15. FRIEDMAN, I. Deuterium content of natural waters and others substances. *Geochim. cosmochim. Acta*, 4:89-103, 1953.
16. FRIEDMAN, I.; REDFIELD, A. C.; SCHOEN, B.; HARRIS, J. The variation of the deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle. *Rev. Geophys.*, 2(1):177-224, 1964.
17. GONFIANTINI, R. Effect isotopici nell'evaporazione di acque salate. *Atti Della Soc. Tosc. Sc. Nat.*, 72(a):1-22, 1965.
18. McCREA, J. M. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. chem. Physics*, 18:449-57, 1950.
19. MAJOUBE, M. Fractionment en oxygen-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *J. chem. Phys.*, 68:1423-6, 1971.
20. MATSUI, E.; SALATI, E.; FERRAZ, E. S. B. *Medida da variação natural da relação D/H em amostras de água*. Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, 1971. (CENA-Boletim científico, 1).
21. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics of chemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
22. PAYNE, B. R. & DINCER, T. Nuclear techniques in hydrology. *Prog. Hydrol.*, 1:126-48, 1969.

23. SANTIAGO, M. M. F. *Fracionamento isotópico da água durante a evaporação*. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado).
24. SANTIAGO, M. M. F.; SALATI, E.; MATSUI, E. Fracionamento isotópico da água ( $^{18}\text{O}$  e D) do açude Santo Antonio de Russas durante a evaporação. *Revta. Bras. Geociências*, 5:106-12, 1965.
25. STOLF, R. *Balanco de água e cloro no açude Quebra-Unhas (PE) utilizando as variações naturais das concentrações de  $^{18}\text{O}$ , D e Cl*. Piracicaba, 1977. (Dissertação de mestrado).
26. THATCHER, L. L. Principles of the applications of nuclear techniques to hydrologic investigations. In: *PROGRESS of hydrology*, v.1: New developments in hydrology. Urbana, Ill., University of Illinois, 1969. p.149-93.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
Caixa Postal, 11049 - Pinheiros  
CEP 05508  
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011  
Endereço Telegráfico ~ IEATOMICA  
Telex - 011-23592 IENA BR