

A' Biblioteca

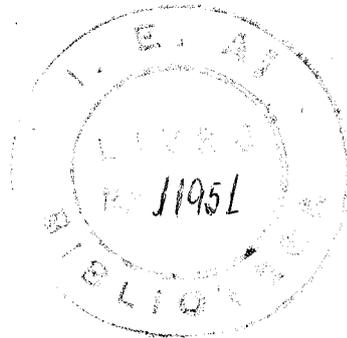
Alfonsi

19.572

MARIA MARLÚCIA FREITAS SANTIAGO

Orientador: Emerson Salotti

FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DA ÁGUA
DURANTE A EVAPORAÇÃO



Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo, para obtenção
do título de "Mestre em Ciências"

São Paulo

MARÇO - 1972

Aos meus pais

À Velma e ao Arnóbio

A G R A D E C I M E N T O S

A minha gratidão,

ao Professor Enéas Salati, meu orientador na realização deste trabalho, pelas valiosas sugestões e discussões ; ao Eiichi Matsui, físico (M.S.) pelas discussões, e valiosa ajuda na parte experimental deste trabalho ; ao Professor Dr. Admar Cervellini, Diretor do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, pelo laboratório colocado à minha disposição para que esse trabalho fosse realizado ; à Marília L. Cesar, física (M.S.) que me ajudou na utilização do computador ; ao Arnóbio F. Santiago, pela obtenção das amostras do açude Bonhu e por todos os dados obtidos com relação a este açude ; aos Auxiliares de Laboratório (Antonio José Zambeta ; Eli M. Coaresma ; Dinival Martins ; Dirley E. Ducatti ; João B. Michelotto ; e Maria Inês Gonçalves), que contribuíram na análise das amostras ; à Homero C. Lenz (IFUFC), pela coleta de amostras do açude Pentecostes ; ao Dr. Cássio Roberto de Melo Godoi e ao Virgílio F. Nascimento Filho, que me auxiliaram nos cálculos para o teste t ; à Comissão Nacional de Energia Nuclear e ao Instituto de Energia Atômica de São Paulo, que tornaram possível a minha pós-graduação ; ao Instituto de Física da Universidade Federal do Ceará ; e a todos que ajudaram na conclusão deste trabalho .

RESUMO

O fracionamento isotópico d'água, durante a evaporação em condições naturais, depende da umidade relativa média e do conteúdo isotópico do vapor d'água da atmosfera no local da evaporação. Estes efeitos são observados através do estudo da variação de conteúdo de deutério e oxigênio-18 em amostras d'água de reservatórios em evaporação, relacionando esta variação com a fração de líquido remanescente, observando, ainda, o teor de isótopos pesados no vapor d'água da atmosfera e valores da umidade relativa média.

Uma aplicação da medida do conteúdo de isótopos pesados de amostras d'água para verificar a evaporação, através do fracionamento durante esse processo, é feita em amostras d'água de um açude da região do Nordeste do Brasil.

SUMMARY

The isotopic fractionation of the water during the evaporation under natural conditions is dependent upon the average relative humidity and on the isotopic of evaporation. These effects are observed by the study of the variation of deuterium and ^{18}O content in water samples from reservoirs under evaporation relating this variation to the fraction of the liquid remaining therein. One should still observe the content of heavy isotopes in the water vapor in the atmosphere and the average relative humidity values.

One application of the content measurement of the heavy isotopes of the water samples so as to check the evaporation by means of fractionation during this process, is carried out in weir water samples of Brazil Northeast.

Í N D I C E

	Página
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS	6
2.1 - Preparação das Amostras	6
2.1.1 - Para análise de conteúdo de deutério	6
2.1.2 - Para análise de conteúdo de oxigênio-18	6
2.2 - Análise das Amostras	7
2.2.1 - Espectrômetro de massa. Princípio de funcionamento	7
2.3 - Cálculos	9
3 - FRACIONAMENTO ISOTÓPICO D'ÁGUA DURANTE A EVAPORAÇÃO	15
3.1 - Evaporação de uma superfície livre d'água em condições de equilíbrio e com remoção do vapor	15
3.2 - Evaporação em condições naturais	17
3.2.1 - Evaporação em atmosfera seca e com remoção de vapor	17
3.2.2 - Evaporação em atmosfera úmida com concentração de isótopo, do vapor d'água, constante	18
3.2.3 - Estado estacionário com conteúdo de isótopo pesado do líquido R_L , constante	19
3.2.4 - Discussão dos resultados	20
4 - VERIFICAÇÃO DA EXPRESSÃO 3.8	22
4.1 - Método Experimental	22
4.2 - Dados Obtidos	22
4.3 - Discussão dos Resultados	23

	Página
5 - VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DE D E DE OXIGÊNIO - 18 NAS AMOSTRAS D'ÁGUA DE TANQUES EM EVAPORAÇÃO	31
5.1 - Método Experimental	31
5.2 - Dados Obtidos	32
5.3 - Discussão dos Resultados	32
5.4 - Relação $\delta_D \times \delta_{18}$	33
6 - APLICAÇÃO	46
6.1 - Evaporação de Açudes	46
6.2 - Coleta de Amostras	46
6.3 - Dados Obtidos	47
6.4 - Estimativa d'Água Evaporada	48
6.4.1 - Considerações teóricas	48
6.4.2 - Aplicação do método	48
6.4.3 - Relação $\delta_D \times \delta_{18}$	49
7 - CONCLUSÕES	59
8 - BIBLIOGRAFIA	61

1 - INTRODUÇÃO

As componentes moleculares mais abundantes da água são: H_2^{16}O , HD^{16}O e H_2^{18}O . Elas aparecem em concentrações variadas dependendo da origem da amostra. A evaporação e a condensação são as causas principais das variações naturais do conteúdo de D e ^{18}O . Atividade biológica e troca com outros materiais são, também, responsáveis pelo fracionamento isotópico da água.

As análises de 400 amostras de rios, chuvas, lagos, etc., feitas por CRAIG (Cr 61.a) mostram que os componentes isotópicos da água variam de tal modo que

$$\delta_{\text{D}} = 8 \delta_{18} + 10 \quad (1.1)$$

relação que é verdadeira para todo tipo de água de precipitações e água de superfícies que não tenham sofrido evaporação excessiva. (o significado de δ está dado no item 2.2.1).

Diversos autores (Ho 60 ; Da 61 , 64 ; Re 59 ; Ho 68 ; Eh 69) investigaram a composição da água e observaram que:

- a - Os oceanos, que são as principais fontes de vapor d'água da atmosfera, têm constituição isotópica constante, com concentração 997.680 : 2.000 : 320 ppm para H_2^{16}O , H_2^{18}O e HD^{16}O . (Ep 53)
- b - Em geral, amostras d'água de precipitações, de vapor d'água da atmosfera, e de águas subterrâneas são mais pobres em H_2^{18}O e HD^{16}O do que amostras d'água do oceano.
- c - As precipitações tornam-se isotopicamente mais leves com o aumento da altitude e da latitude. (Da 54)
- d - As precipitações são mais leves (mais pobres em D e ^{18}O), nas estações frias do que nas estações quentes. Colocando em gráfico os valores de δ_{D} e δ_{18} de águas de precipitações, esses valores ficam sobre uma linha chamada linha de precipitação (equação 1.1). (Cr 61.a)

- e - Quando a água sofre evaporação, sua composição isotópica varia, enriquecendo-se em $H^{18}O$ e $HD^{16}O$. A mudança relativa em ^{18}O e D, quando colocada em gráfico, dá uma linha de evaporação diferente daquela de precipitação: tem menor coeficiente angular. (Cr 63)
- f - O conteúdo de oxigênio-18 nas precipitações depende de suas condições de formação. (Da 64)
- g - As análises de amostras de lagos (Bo 61; Go 62), rios, oceanos (Re 59; Cr 66; Ho 68), neves (Go 59; Lo 63; Ep 65; Fr 61, 70), vapor d'água da atmosfera (Da 53; Ga 70), águas subterrâneas (Sa 71), e precipitações (Di 70; Sa 70; Mat 67; Mi 68) permitem estudar o ciclo hidrológico.
- h - Além do ciclo hidrológico, os teores de deutério e oxigênio-18 se prestam ao estudo do balanceamento de água de reservatórios. Vários trabalhos têm sido realizados (Fr 56, 61, 64, 70, 71; Di 68; Fo 70) com esse objetivo.

As variações de conteúdo de D e O^{18} da água de reservatórios em evaporação dependem das condições em que o processo ocorre.

Na evaporação lenta, em condições de equilíbrio, o coeficiente de fracionamento α é a razão entre as pressões de vapor do $H_2^{16}O$ e $H_2^{18}O$ (ou $HD^{16}O$) (Fr 53). Este coeficiente sofre variações com a temperatura. Valores experimentais dessas variações foram obtidos por MERLIVAT et al (Me 63) para temperaturas entre -20 e 100 °C, para o deutério e por ZHAVARONKOV et al (Zh 65) no mesmo intervalo de temperatura, para o oxigênio-18. (Tabela 1.1)

A temperatura de (20 °C) os valores de α são:

$$\alpha_{18} = \frac{p_{H_2^{16}O}}{p_{H_2^{18}O}} = 1,080 \quad ; \quad \alpha_D = \frac{p_{H_2^{16}O}}{p_{HD^{16}O}} = 1,009$$

Tabela 1.1

Variação, com a temperatura, do coeficiente de fracionamento líquido-vapor para o oxigênio-18, α_{18} (Zh 65) e para o deutério, α_D (Me 63).

T °C	α_{18}	α_D
100	1,028	1,0033
80	1,037	1,0045
60	1,046	1,0058
40	1,060	1,0074
20	1,079	1,0091
0	1,106	1,0111
- 10	1,123	1,0123
- 20	1,146	1,0135

No processo lento e com remoção contínua do vapor, a variação em concentração de componentes isotópicos pesados na água satisfaz à expressão:

$$R_L = R_L^0 f^{(1/\alpha - 1)} \quad (1.2)$$

onde:

R_L é a concentração de D ou ^{18}O no líquido ;

R_L^0 é o valor de R_L inicial ;

α é o coeficiente de fracionamento líquido-vapor , e

f é a fração de líquido remanescente.

A expressão acima é conhecida como equação de Rayleigh.

Na evaporação em condições naturais, a mudança de conteúdo isotópico da fase líquida não satisfaz à expressão acima, pois aparecem efeitos de troca molecular com o vapor d'água da atmosfera. Foram feitos vários trabalhos para a observação destes efeitos (Cr 63 ; Ll 66 ; Eh 65) .

CRAIG et al (Cr 63) fazendo evaporar uma massa limitada d'água em atmosfera de nitrogênio seco, observaram que as perdas das espécies moleculares HD^{16}O e H_2^{18}O no líquido, eram menores do que as perdas dadas pela razão entre as pressões de vapor. Esse fenômeno foi atribuído a um efeito cinético de difusão, na atmosfera, do vapor d'água da superfície em estudo.

Neste caso, o coeficiente de fracionamento α' , no ar, é igual a $\alpha \sqrt{D/D'}$ (Da 64), onde D' e D são os coeficientes de difusão da molécula com isótopo pesado (HDO ou H_2^{18}O) e da molécula com isótopo leve (H_2^{16}O). Nessas condições é satisfeita a equação de Rayleigh (1.2), mas o fator de fracionamento α' , é maior do que o fator α definido pela razão entre as pressões de vapor de equilíbrio.

Quando a experiência é feita com uma massa limitada de água, colocada em atmosfera natural, (Cr 63), à medida que a evaporação se processa, a fração remanescente de líquido tem o seu conteúdo isotópico tendendo a um valor constante apesar da evaporação continuar. Este valor constante representa um estado estacionário dependendo do equilíbrio entre os conteúdos de isótopos pesados da água remanescente e do vapor d'água da atmosfera.

LLOYD (Ll 66) estudando a influência do efeito cinético de difusão das moléculas e do conteúdo isotópico do vapor d'água da atmosfera, na troca com a superfície d'água, observou que o grau de enriquecimento, na evaporação, depende muito da umidade relativa média e da diferença entre a composição isotópica da água evaporando e do vapor d'água da atmosfera.

CRAIG e GORDON (Cr 65) levantaram a hipótese de que, em uma pequena quantidade d'água, o estado isotópico estacionário é controlado pela composição isotópica do vapor d'água da atmosfera, porque este vapor se condensa e volta ao reservatório.

Neste trabalho será estudada a variação do conteúdo isotópico d'água remanescente, em processos de evaporação, considerando a diferença de conteúdo isotópico entre o vapor d'água da atmosfera e a água e também, variações da umidade relativa média. Este estudo foi feito com amostras coletadas em tanques evaporando em condições naturais e em ambientes abertos. A montagem experimental é mostrada na figura 1.1 .

No capítulo 6 é feita uma tentativa de aplicar o método de estudo de variação de conteúdo isotópico d'água em evaporação, ao balanceamento d'água de reservatórios no Nordeste do Brasil. Para isso, foram coletados amostras de um açude desta região.

Figura 1.1

Montagem experimental para evaporação d'água em tanque, classe A .

2 - PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

2.1 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

2.1.1 - Para Análise de Conteúdo de Deutério

As amostras para análise de conteúdo de deutério foram preparadas pelo método utilizado por FRIEDMAN (Fr 53 , 58) e MATSUI (Ma 70) . Em princípio , esse método consiste em passar vapor d'água sobre urânio metálico aquecido à temperatura de 600 °C ou mais.

Na figura 2.1 tem-se o sistema utilizado na preparação das amostras cujo funcionamento é dado abaixo.

Depois de feito vácuo em todo o sistema, a amostra que estava em um capilar é colocada no tubo de admissão A . Girando-se o tubo, o capilar é quebrado pela saliência B . Todas as torneiras do sistema devem estar fechadas. A torneira três é aberta para deixar a amostra congelar (colocando-se um "trap" de N líquido em C), durante dez minutos. Depois, faz-se vácuo para retirar o ar que estava na amostra. Retira-se o "trap" e abrindo a torneira quatro deixa-se a amostra reagir com urânio metálico que esta à temperatura de 700 °C ; dessa reação resulta óxido de urânio e desprendimento de hidrogênio. A coleta da amostra de hidrogênio resultante da reação é feita utilizando-se uma "bomba de Urânio"

Leva-se a amostra (abrindo as torneiras cinco e seis) ao tubo F onde existe U metálico à temperatura ambiente ; nestas condições há formação de $U H_3$. Aquecendo o hidrêto durante cinco minutos, o hidrogênio é levado para o balão H que irá ao espectrômetro onde a amostra será analisada.

2.1.2 - Para Análise de Conteúdo de Oxigênio-18

As amostras para análise de conteúdo de oxigênio-18 são preparadas pelo método de troca isotópica entre elas e uma outra de dióxido de carbono.

(Ep 53) (Da 61) . É o método utilizado por SALATI (Sa 70) no laboratório em que foram realizadas estas análises.

O preparo é feito como se segue: 5 ml d'água são colocados em um recipiente de 100 ml que será conectado a um sistema de vácuo. Congela-se a amostra e faz-se vácuo para retirar o ar ; em seguida ela é aquecida até atingir a temperatura ambiente e depois é resfriada novamente ; o ar é retirado pelo sistema de vácuo. Repete-se a operação três vezes. (figura 2.2) .

O dióxido de carbono é introduzido no sistema para que haja reações de troca isotópica entre o dióxido de carbono e a água. O tubo contendo a amostra é colocado em um agitador onde ficará aproximadamente 14 horas, numa temperatura o mais constante possível $(25,3 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, pois a constante de equilíbrio para a troca isotópica é uma função da temperatura, variando $\pm 0,02 \%$ por $^\circ\text{C}$ (Da 61) . Em seguida, o tubo é levado ao sistema de extração de CO_2 onde é retirado o vapor d'água da amostra que será posteriormente analisada (fig. 2.2)

2.2 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS

As análises das amostras d'água foram feitas em espectrômetros de massa com desvios padrões nas medidas, de $\pm 1,5 \%$ para o deutério e de $\pm 0,2 \%$ para o oxigênio - 18 .

2.2.1 - Espectrômetro de Massa. Princípio de Funcionamento

O espectrômetro de massa consta essencialmente (Ro 54 ; Du 58) de uma fonte que produz íons, com aproximadamente a mesma energia, que são separados em um campo magnético.

Na presença do campo magnético perpendicular à direção do movimento do feixe, cada íon experimenta uma força em ângulo reto com as direções do campo e do movimento dos íons.

Um íon de carga q movendo-se com uma velocidade v esta sob a ação de uma força Hqv no campo magnético H . Esta força, igual à força centrífuga faz com que os íons descrevam um caminho circular de raio r . Assim,

$$\frac{m v^2}{r} = H q v$$

Para o íon que se desloca através do potencial V , o trabalho sobre ele será qV que é igual à energia cinética ganha. Então,

$$1/2 m v^2 = V q$$

Eliminando v entre as duas equações,

$$r^2 = \frac{2 V m}{q H^2} \quad (2.1)$$

Desse modo, o raio do caminho no qual o íon se move será determinado por sua razão m/q .

Íons de diferentes massas e cargas iguais podem ser separados e focalizados. Os feixes de íons diferentes podem ser focalizados ajustando V ou H .

No caso dos instrumentos utilizados neste trabalho, o campo magnético é constante e a focalização é feita pela variação do potencial V de aceleração dos íons, no GD-150 e no CH-4, o potencial V é fixo e a focalização é feita com a variação do campo magnético H .

No espectrômetro de massa GD-150, a indução magnética, H é igual a 3.850 Gauss; os raios de curvatura, r são iguais a 2,0 cm e 5,0 cm e a voltagem de aceleração de íons varia entre 60 e 1.500 volts.

No espectrômetro de massa CH-4, a voltagem de aceleração dos íons é 3.000 V e o raio de curvatura 22,9 cm.

Os sistema de admissão dos espectrômetros usados são duplos (figura 2.3) . Sendo as análises das amostras comparadas com um padrão, normalmente calibrado em função do padrão internacional definido por CRAIG (Cr 61.b) e deno- minado SMOW , o "Standard mean ocean water" .

Os resultados das análises são dados em termos de δ que é defini- do por:

$$\delta_D \text{ ‰} = \frac{(D/H) \text{ amostra} - (D/H) \text{ SMOW}}{(D/H) \text{ SMOW}} \quad (2.2.a)$$

para o deutério e,

$$\delta_{18} \text{ ‰} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ amostra} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ SMOW}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ SMOW}} \quad (2.2.b)$$

para o oxigênio-18 . Os sistemas de detecção para medidas das razões isotó- picas D/H ou $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ utilizam o método nulo de comparação entre correntes (Mc 50) que em princípio é o seguinte: usando-se dois amplificadores independen- tes e um potenciômetro, ajusta-se uma fração do sinal amplificado da corrente de íons maior de modo que anule o sinal produzido pela corrente de íons menor. (Fi- gura 2.4) .

2.3 - CÁLCULOS

As medidas de conteúdo de deutério e oxigênio-18 nas amostras d'á- gua são dadas em termos de $\delta \text{ ‰}$ já definido nas expressões 2.2.a e 2.2.b .

Estas medidas de razão isotópica feitas pelo espectrômetro de massa, são obtidas pela expressão seguinte:

$$\delta_x = \delta_{p_1} + \frac{\delta_{p_1} - \delta_{p_2}}{\delta'_{p_1} - \delta'_{p_2}} (\delta'_x - \delta'_{p_1})$$

(expressão 8 em Ma 70) , onde:

δ_x é o valor de δ da amostra ;

δ_{p_1} é o valor de δ para o padrão I ;

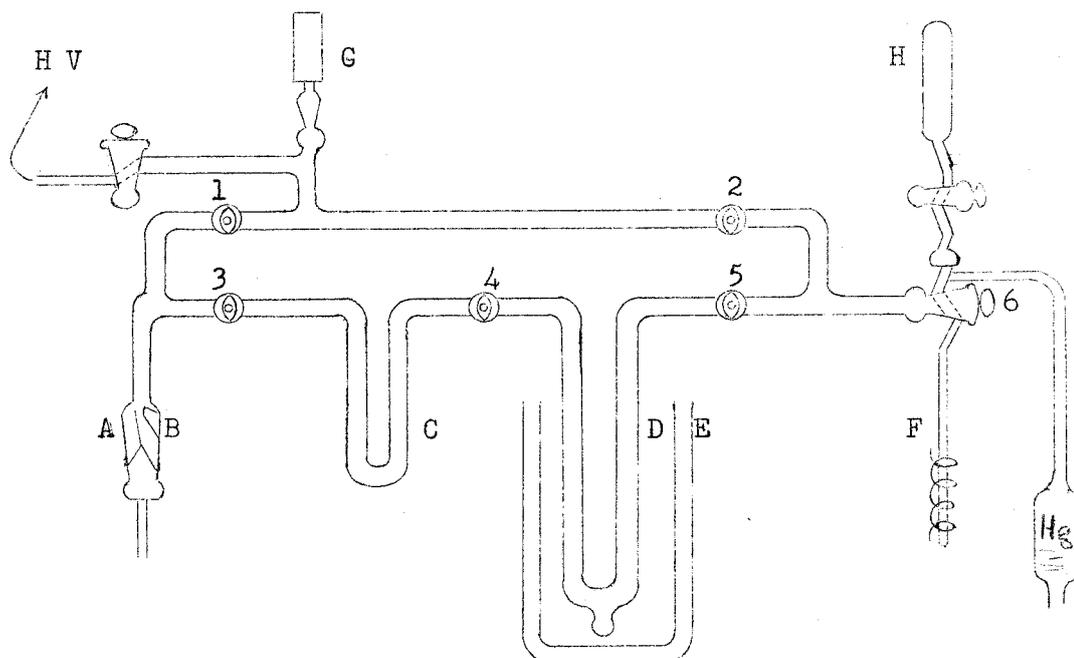
δ_{p_2} é o valor de δ para o padrão II ; e

δ' são valores obtidos no espectrômetro de massa usando uma amostra de hidrogênio como referência

δ_{p_1} e δ_{p_2} são valores conhecidos.

No CENA utiliza-se quatro padrões, cujos valores em relação ao SMOW são dados abaixo:

Padrões	δ_D ‰	δ_{18} ‰
CENA I	- 45,4	- 6,64
CENA II	- 4,8	- 1,22
CENA III	- 97,4	- 12,43
HRS - II I.2	28,2	

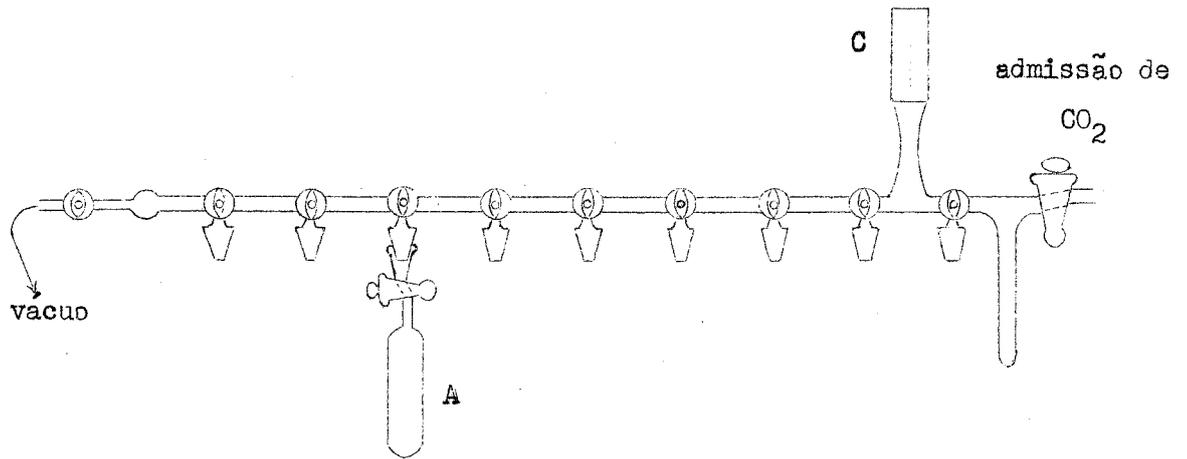


Sistema de decomposição da água com urânio natural metálico

Figura 2.1

Para análise de conteúdo de deutério das amostras usou-se o sistema de preparação acima.

- A - admissão de amostras
- B - saliência
- C - "trap" de nitrogênio líquido
- D - tubo de reação contendo U metálico
- E - forno
- F - bomba de U
- G - medidor Pirani
- H - balão para coleta da amostra
- HV - alto vácuo



Sistema para extração de CO_2

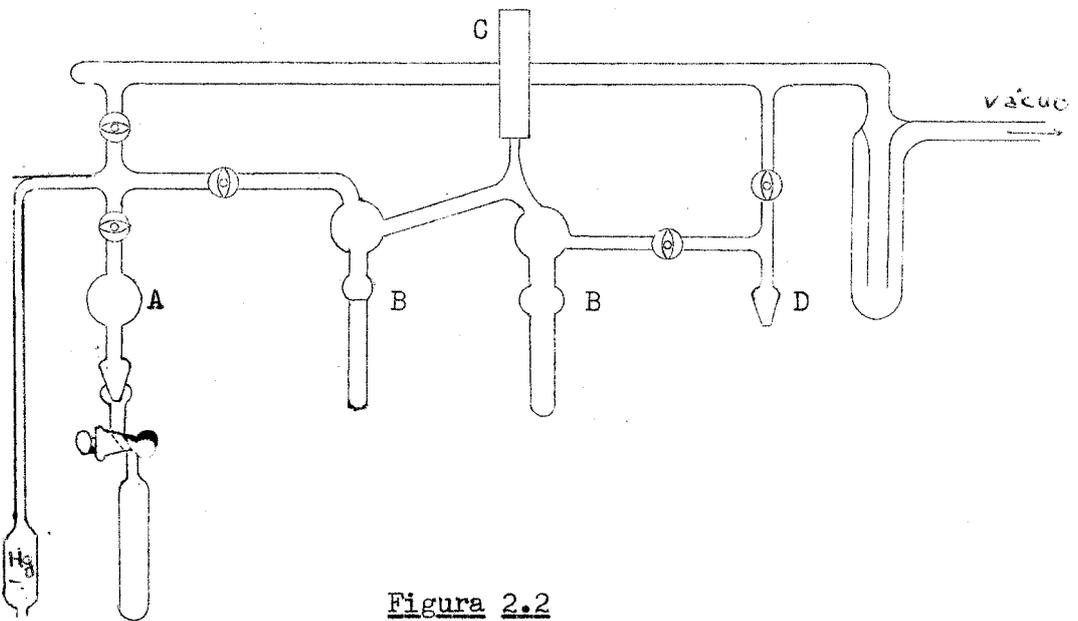


Figura 2.2

Sistema usado para extração de CO_2 que é levado ao espectrômetro para análise da razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ das amostras d'água.

A - admissão de amostras

B - "trap"

C - medidor Pirani

D - coleta de amostra

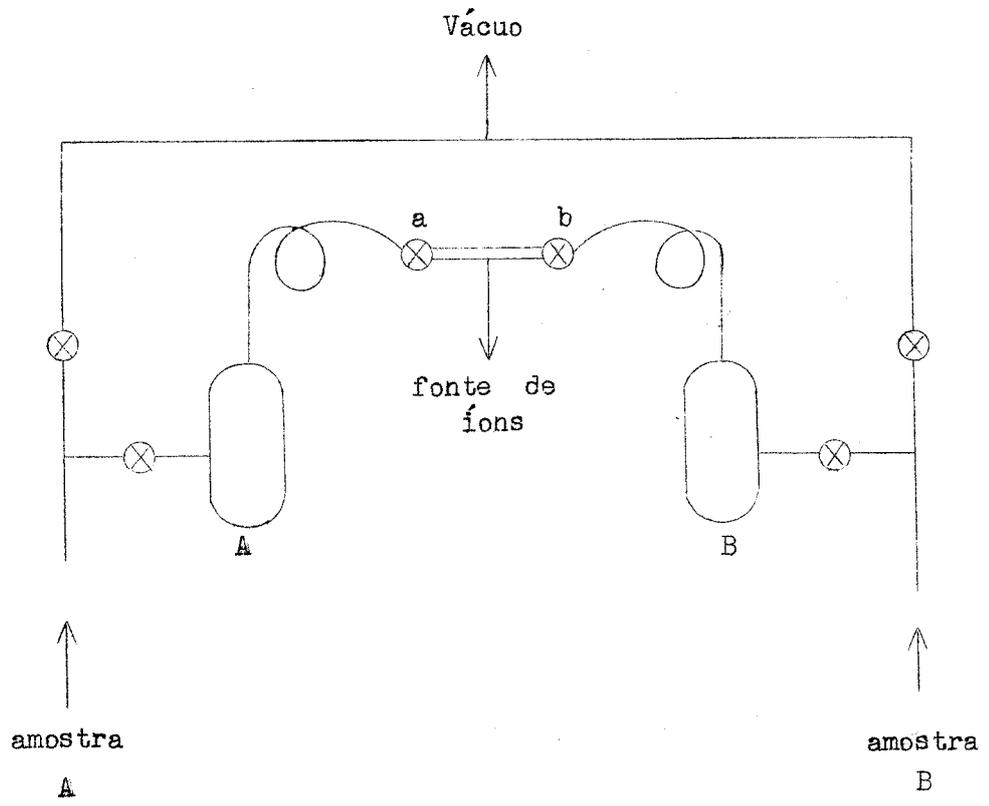
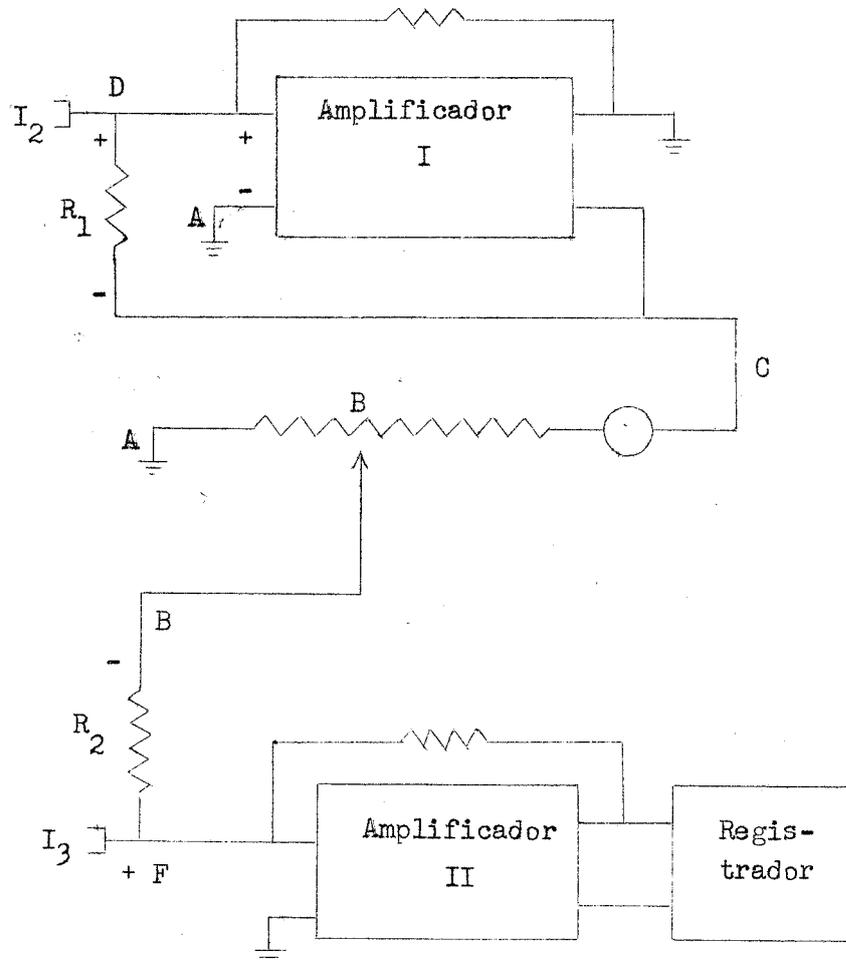


Figura 2.3

Sistema duplo de admissão de amostra do espectrômetro de massa.



$$\frac{I_3}{I_2} = \frac{R_{AB}}{R_{AC}} \frac{R_1}{R_2} = R_{ab} \frac{R_1}{R_{ac} \cdot R_2}$$

Figura 2.4

Circuito de balanceamento para o método nulo.

3 - FRACIONAMENTO ISOTÓPICO D'ÁGUA DURANTE A EVAPORAÇÃO

O fracionamento isotópico d'água que se observa em diversos processos de evap. deve-se à pressão de vapor do $H_2^{16}O$ que é maior do que a do $HD^{16}O$ e $H_2^{18}O$; por isso, durante a evaporação, a água remanescente vai ficando com maior concentração de deutério e de oxigênio-18 . Na evaporação em condições naturais, se o vapor d'água da atmosfera e o vapor d'água que deixa a superfície em evaporação se condensam voltando ao reservatório haverá diminuição da concentração de isótopos pesados na água.

Por essa razão, é importante considerar no balanceamento isotópico d'água de um reservatório em evaporação, a condensação e volta ao líquido do vapor d'água da atmosfera.

A troca isotópica do líquido com o vapor d'água da atmosfera, durante a evaporação d'água de um recipiente ao ar livre, já foi observada em vários trabalhos (Cr 63 , 65 ; Er 65 ; Eh 65 ; Ll 66) . Como as espécies moleculares HDO , $H_2^{18}O$ e $H_2^{16}O$ se difundem no ar com velocidades diferentes, na evaporação em condições naturais, a difusão é um fator de fracionamento cinético , que também deve ser considerado.

3.1 - EVAPORAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE LIVRE D'ÁGUA EM CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO E COM REMOÇÃO DE VAPOR

Inicialmente, considera-se um caso simples em que a evaporação se faz continuamente e todo o vapor formado é retirado da região acima da superfície d'água. Considera-se também, o processo a temperatura constante e no vácuo.

A variação na quantidade de isótopo pesado no reservatório d'água é dada por:

$$d(V R_L) = R_V dV$$

onde:

$R_V dV$ é o conteúdo de isótopo pesado no evaporado. Na expressão ;

V é o volume d'água do reservatório ;

R_L é a concentração de D ou ^{18}O na água ; e

R_V é a concentração de D ou ^{18}O no vapor d'água .

Da expressão acima:

$$V d R_L + R_L d V = R_V d V \quad (3.1)$$

Sendo

$$\frac{R_L}{R_V} = \alpha ,$$

o fator de fracionamento isotópico líquido-vapor, então:

$$\frac{d R_L}{R_L} = (1/\alpha - 1) \frac{d V}{V}$$

Integrando-se a expressão acima, obtém-se:

$$R_L = R_L^0 f^{1/\alpha - 1}$$

sendo $f = \frac{V}{V_0}$, fração de volume remanescente.

Substituindo-se R por δ , onde

$$\delta = \left(\frac{R}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad (3.2)$$

tem-se:

$$\delta_L = (\delta_L^0 + 1) f^{1/\alpha - 1} - 1 \quad (3.3)$$

Que é a conhecida expressão de Rayleigh

3.2 - EVAPORAÇÃO EM CONDIÇÕES NATURAIS

3.2.1 - Evaporação em Atmosfera Seca e com Remoção de Vapor

No parágrafo anterior está a expressão do conteúdo de isótopos pesados d'água de um reservatório que está evaporando no vácuo.

Quando a evaporação se dá em ar sêco aparece um efeito da difusão das moléculas d'água no ar. DANSGAARD (Da 64) observou, que nestas condições o coeficiente de fracionamento isotópico é proporcional a $\sqrt{D/D'}$ onde D é o coeficiente de difusão das moléculas de $H_2^{16}O$ e D' é o coeficiente de difusão das moléculas HDO ou $H_2^{18}O$ no ar .

Neste caso o coeficiente de fracionamento é α' que é igual a $\alpha \sqrt{D/D'}$ e a equação de Rayleigh é satisfeita se substituído α por α' .

Assim, tem-se:

$$\delta_L = (\delta_L^0 + 1) f^{1/\alpha' - 1} - 1 \quad (3.4)$$

A razão entre os coeficientes de difusão D/D' é dada por

$$\frac{D}{D'} \text{ (em Me 70)} = \left[\frac{M_i (M + 29)}{M (M_i + 29)} \right]^{1/2}$$

onde M_i é a massa molecular de $H_2^{18}O$ (ou HDO) e M é a massa atômica de $H_2^{16}O$.

$\sqrt{D/D'}$ para moléculas de $H_2^{16}O$ em relação à moléculas de HDO é 1,008 e em relação a moléculas de $H_2^{18}O$ é 1,016 .

Os valores de α' são maiores do que os de α . Utilizando os dados acima e os da tabela 1.1 , obtém-se

$$\alpha'_{16} (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,088 \quad \text{e} \quad \alpha'_{18} (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,025 \quad .$$

3.2.2 - Evaporação em Atmosfera Úmida com Concentração de Isótopo do Vapor d'água Constante

A variação no conteúdo de isótopos pesados na água do reservatório é dado por

$$d(\rho V R_L) = - \rho_s R_v d V_a \sqrt{\frac{D'}{D}} + \rho_a R_a d V_a \sqrt{\frac{D'}{D}} \quad (3.5)$$

onde o primeiro termo é a perda de conteúdo de isótopo pesado por evaporação e o segundo, o aumento no conteúdo de isótopo pesado através da condensação de vapor d'água da atmosfera.

Na expressão acima:
 ρ é a densidade da água (igual a 1)
 ρ_a é a densidade de vapor d'água na atmosfera ;
 ρ_s é a densidade de vapor d'água de saturação ;
 V_a volume de vapor d'água ; e
 R_a é a concentração de isótopo pesado no vapor d'água da atmosfera.

A variação no volume d'água do reservatório é dada por:

$$d V = - (\rho_s - \rho_a) d V_a$$

Substituindo-se a expressão acima na 3.5 , obtém-se:

$$V d R_L + R_L d V = - \left(- \rho_s \frac{R_L}{\alpha} \sqrt{\frac{D'}{D}} + \rho_a R_a \sqrt{\frac{D'}{D}} \right) \frac{d V}{(\rho_s - \rho_a)}$$

Com

$$u = \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (\text{umidade relativa média})$$

na expressão anterior, tem-se:

$$V d R_L = \left(\frac{(1/\alpha) \sqrt{D'/D} - (1 - u)}{(1 - u)} R_L - \frac{u \sqrt{D'/D}}{(1 - u)} R_a \right) d V \quad (3.6)$$

Considerando-se ,

$$A = \frac{(1/\alpha) \sqrt{D'/D} - (1 - u)}{(1 - u)} \quad e \quad B = \frac{u \sqrt{D'/D}}{(1 - u)}$$

e substituindo-se na 3.6 , tem-se:

$$V d R_L = (A R_L - B R_a) d V \quad (3.7)$$

Integrando-se, obtém-se:

$$R_L - R_L^0 = (B/A R_a - R_L^0)(1 - f^A)$$

Utilizando-se a expressão 3.2 , tem-se:

$$\delta_L - \delta_L^0 = \left[B/A (\delta_a + 1) - (\delta_L^0 + 1) \right] (1 - f^A)$$

Considerando-se,

$$\left[B/A (\delta_a + 1) - (\delta_L^0 + 1) \right] = \delta'$$

obtem-se:

$$\delta_L - \delta_L^0 = \delta' (1 - f^A) \quad (3.8)$$

Na dedução da 3.8 considerou-se que ρ_a e R_a , a densidade e a concentração de isótopo pesado na atmosfera eram constantes.

Quando

$$\rho_a = 0 \quad , \quad A = (1/\alpha) \sqrt{D'/D} \quad , \quad B = 0$$

e a expressão 3.8 é a expressão 3.4 (equação de Rayleigh) .

3.2.3 - Estado Estacionário com Conteúdo de Isótopo Pesado do Líquido R_L , Constante

Na evaporação em condições naturais a concentração de isótopos pesados na água do reservatório vai tendendo a um estado estacionário apesar de continuar o processo de evaporação.

Quando a composição d'água remanescente atinge um valor estacionário, ou seja, quando $d R_L$ é igual a zero na expressão (3.7), tem-se:

$$A R_L = B R_a$$

ou seja,

$$R_L = \frac{u \alpha}{1 - (1 - u) \alpha \sqrt{D/D'}} R_a \quad (3.9)$$

Neste caso o coeficiente de fracionamento α é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{u \left(\frac{R_a}{R_L} - \sqrt{D/D'} \right) + \sqrt{D/D'}}$$

3.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na figura 3.1 vê-se a variação da concentração do deutério com a fração de volume d'água remanescente, evaporando em condições naturais e em equilíbrio, os valores são teóricos e satisfazem às expressões 3.8 e 3.3.

Observa-se, através desta figura, que o conteúdo de isótopos pesados na evaporação em condições naturais, tende a um valor estacionário em vez de crescer continuamente quando f diminui, como acontece na evaporação em condições de equilíbrio.

Pode-se notar, também, que o valor estacionário, atingido pelo conteúdo isotópico d'água remanescente, depende da unidade relativa média, u ; e que quanto maiores forem os valores de u mais rapidamente o valor estacionário será atingido.

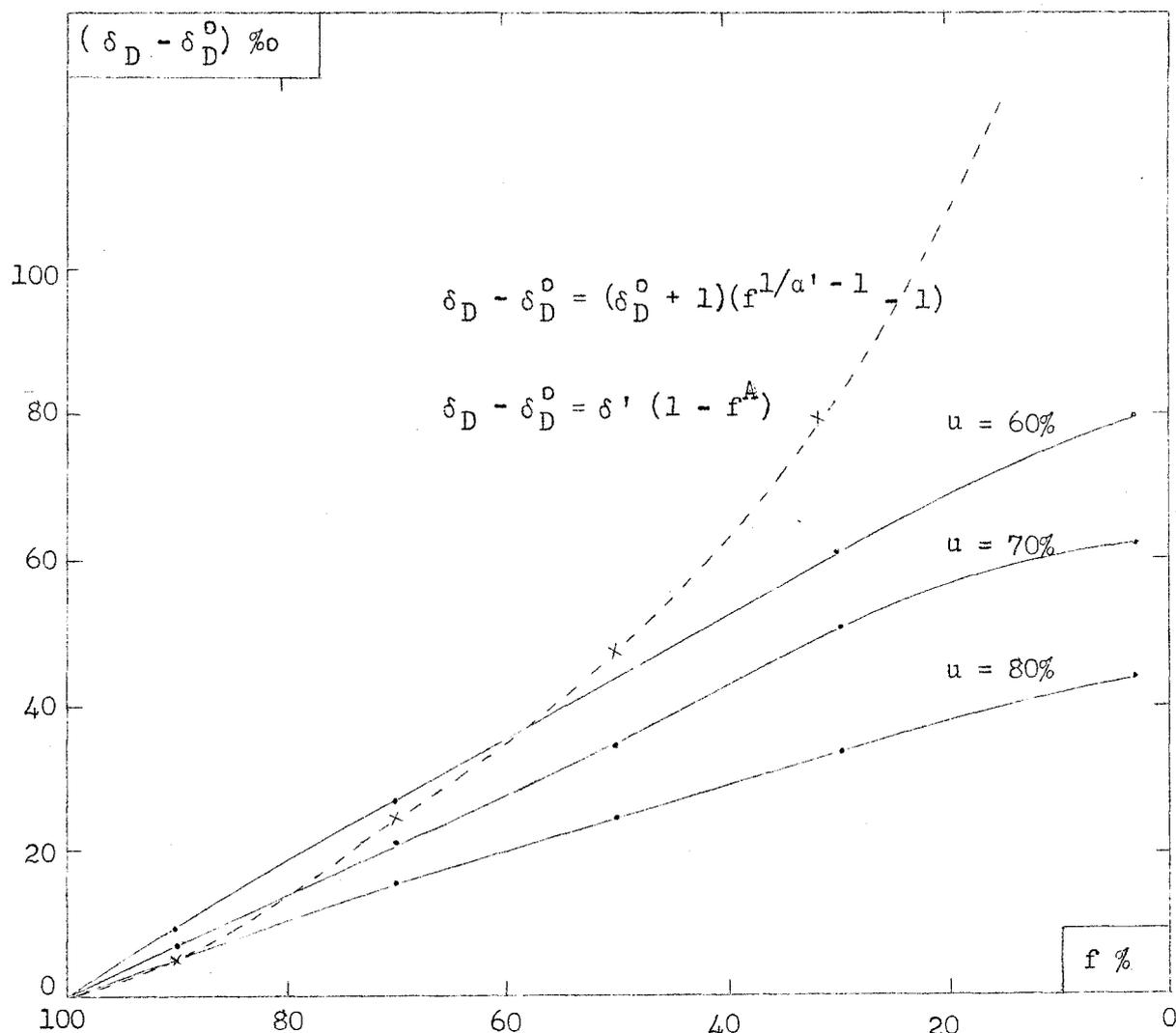


Figura 3.1

Variação da razão isotópica, $\delta_D - \delta_D^0$, de amostras d'água em evaporação, com a fração de volume d'água remanescente f , para diversos valores de umidade relativa, u . Os valores são teóricos obtidos com a expressão 3.8 com

$$\alpha_D' (26 \text{ } ^\circ\text{C}) = 1,082 \quad , \quad \delta_a = - 80 \text{ ‰} \quad \text{e} \quad \delta_D^0 = - 42 \text{ ‰} .$$

A linha, em traços, representa as condições de equilíbrio: expressão 3.3 .

4 - VERIFICAÇÃO DA EXPRESSÃO 3.8

4.1 - MÉTODO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são discutidos os resultados de experimentos, durante os quais foi observada a variação do conteúdo isotópico d'água de reservatórios em evaporação, do vapor d'água da atmosfera e da umidade relativa média. Os valores experimentais são comparados com valores calculados com a expressão 3.8 .

Dois experimentos foram feitos em diferentes épocas do ano: abril e julho de 1971 . As amostras foram coletadas de tanques de evaporação, classe A , que ficavam em ambiente aberto e à sombra (figura 1.1) .

No experimento I , 32 litros d'água foram colocados para evaporar em condições naturais e diariamente era feita coleta de 50 ml d'água do reservatório e também, amostras de vapor d'água da atmosfera. O líquido foi totalmente evaporado entre 2 e 12 de abril de 1971 , com a temperatura d'água entre 24 e 26 °C (tomada às 13,00 horas) .

No experimento II , 27 litros d'água foram colocados nas mesmas condições do experimento I e o líquido foi totalmente evaporado em nove dias, entre 14 e 23 de julho de 1971 , com a temperatura média d'água de 24 °C . Também aqui foram coletados, diariamente, 50 ml d'água e amostras de vapor d'água da atmosfera.

Em todas as amostras foi determinada a concentração de deutério.

4.2 - DADOS OBTIDOS

Nas tabelas 4.1 e 4.2 estão representados os valores obtidos experimentalmente e os estimados pela expressão 3.8 para as amostras dos experimentos I e II , respectivamente.

Nas figuras 4.1 e 4.2 estão representados os dados das tabelas 4.1 e 4.2 .

Com a figura 4.3 pode-se comparar a constituição isotópica do vapor d'água da atmosfera, com a d'água do recipiente no experimento I .

4.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Pela análise dos gráficos 4.1 e 4.2 pode-se observar que os valores experimentais satisfazem à expressão desenvolvida no capítulo anterior. Assim, é importante a influência do vapor d'água da atmosfera no teor de isótopos pesados d'água do reservatório ; influência levada em conta na expressão 3.8 , através do termo de condensação.

Com as figuras 4.1 e 4.2 é possível comparar os valores obtidos na evaporação em condições de equilíbrio e em condições naturais. Inicialmente, a água do reservatório apresenta teor de isótopos pesados maior do que se verificaria num processo em equilíbrio. Ao atingir um certo teor de isótopos pesados este conteúdo isotópico tende a um estado estacionário, ficando a água muito menos enriquecida do que ficaria em condições de equilíbrio. Pode-se observar dois e feitos (L1 66) , para explicar grosseiramente este mecanismo de evaporação.

a - Como as moléculas de $H_2^{16}O$ se difundem no ar, mais rapidamente do que as de $HD^{16}O$ (ou de $H_2^{18}O$) inicialmente há maior perda das primeiras no vapor que deixa a superfície d'água por evaporação e conseqüentemente na água do reservatório.

b - À medida que a evaporação continua, o vapor que deixa a superfície vai ficando mais enriquecido e seu teor de isótopos pesados fica muito maior do que o do vapor d'água da atmosfera. Por isso aparece um gradiente de concentração de moléculas de isótopos pesados entre o vapor d'água que dei

xa a superfície, e o vapor d'água da atmosfera, permitindo maior perda das espécies moleculares na água do que nas condições de equilíbrio.

Desse modo, pode-se observar a importância da constituição isotópica do vapor d'água da atmosfera que tem conteúdo de isótopos pesados sempre bem mais baixo do que o da água do reservatório. No experimento I, por exemplo, $\delta_D = -41\text{‰}$ (para a água) e $\delta_a = -80\text{‰}$ (para o vapor d'água da atmosfera). Na figura 4.3 são comparados os valores de δ_D e δ_a neste caso.

Na tabela 4.3 estão alguns valores de concentração de oxigênio-18 e deutério de amostras de diversas origens. Aqui os valores de δ_a podem ser comparados com valores de δ de águas de outras fontes.

Tabela 4.1

Concentração de deutério das amostras d'água de um tanque de evaporação classe A , contendo, inicialmente, 32 litros d'água evaporados entre 2 e 12 de abril de 1971 , colocado em ambiente aberto e à sombra. Experimento I .

f é a fração d'água remanescente ;

δ_D é o valor de δ para o deutério nas amostras d'água

δ_a é o valor de δ para o deutério nas amostras de vapor d'água da atmosfera; e

u é a umidade relativa média.

Os valores de δ_D ‰ são dados em relação ao SMOW .

Amostra	f %	δ_D ‰ ± 2		δ_a ‰ ± 2	u %
		Experi.	Teór.		
1	100	- 41	- 41	- 80	-
2	92	- 30	- 27	- 91	50
3	83	- 21	- 18	- 83	50
4	58	9	9	- 67	50
5	50	14	12	- 76	65
6	33	4	6	- 97	65
7	17	6	5	- 60	65
8	13	5	6	- 82	65

Tabela 4.2

Concentração de deutério das amostras d'água de um tanque de evaporação, classe A , contendo, inicialmente, 27 litros d'água evaporados entre 14 e 23 de julho de 1971 , colocado em ambiente aberto e à sombra. Experimento II .

f é a fração d'água remanescente ;

δ_D é o valor de δ para o deutério nas amostras d'água ;

δ_a é o valor de δ para o deutério em amostras de vapor d'água da atmosfera ; e

u é a unidade relativa média.

Os valores de δ_D ‰ são dados em relação ao SMOW .

Amostra	f %	δ_D ‰ ± 2		δ_a ‰ ± 2	u %
		Experim.	Teór.		
1	100	- 42	- 42	- - -	-
2	90	- 32	- 35	- 84	50
3	80	- 22	- 24	- 94	60
4	49	5	7	- 101	40
5	39	10	9	- 97	60
6	29	26	25	- 95	50
7	8	33	31	- 86	65
8	2	32	30	- 81	65

Tabela 4.3

Concentração de oxigênio-18 e de deutério de amostras d'água de várias origens.

Origem	Cidade - Estado	Data	$\delta_{18} \text{‰} \pm 0,2$	$\delta_D \text{‰} \pm 2$
Precipitação (Sa 71)	Limoeiro CE	Julho 69	- 1,8	0
	Fortaleza CE	Fever. 71	0,3	8
Águas subterrâneas (Sa 71)	Limoeiro CE	1969	- 1,8	- 3
	Fortaleza CE	1969	- 3,0	- 12
	Morada Nova CE	1969	- 1,4	- 9
Açude Bonhu	Russas CE	Agosto 71	- 0,7	- 2
	Russas CE	Novembro 71	1,4	8
Vapor d'água	Russas CE	Novembro 71	-	- 87
	Russas CE	Dezembro 71	-	- 83
Rios (Sa 72)	Jacui São Jerônimo RS	Julho 71	- 4,7	- 27
	Canoas Canoas SC	Julho 71	- 5,7	- 30
	Guama Belém PA	Outubro 71	- 5,7	- 17
	Piracicaba Piracicaba SP	Junho 69	- 6,2	- 43

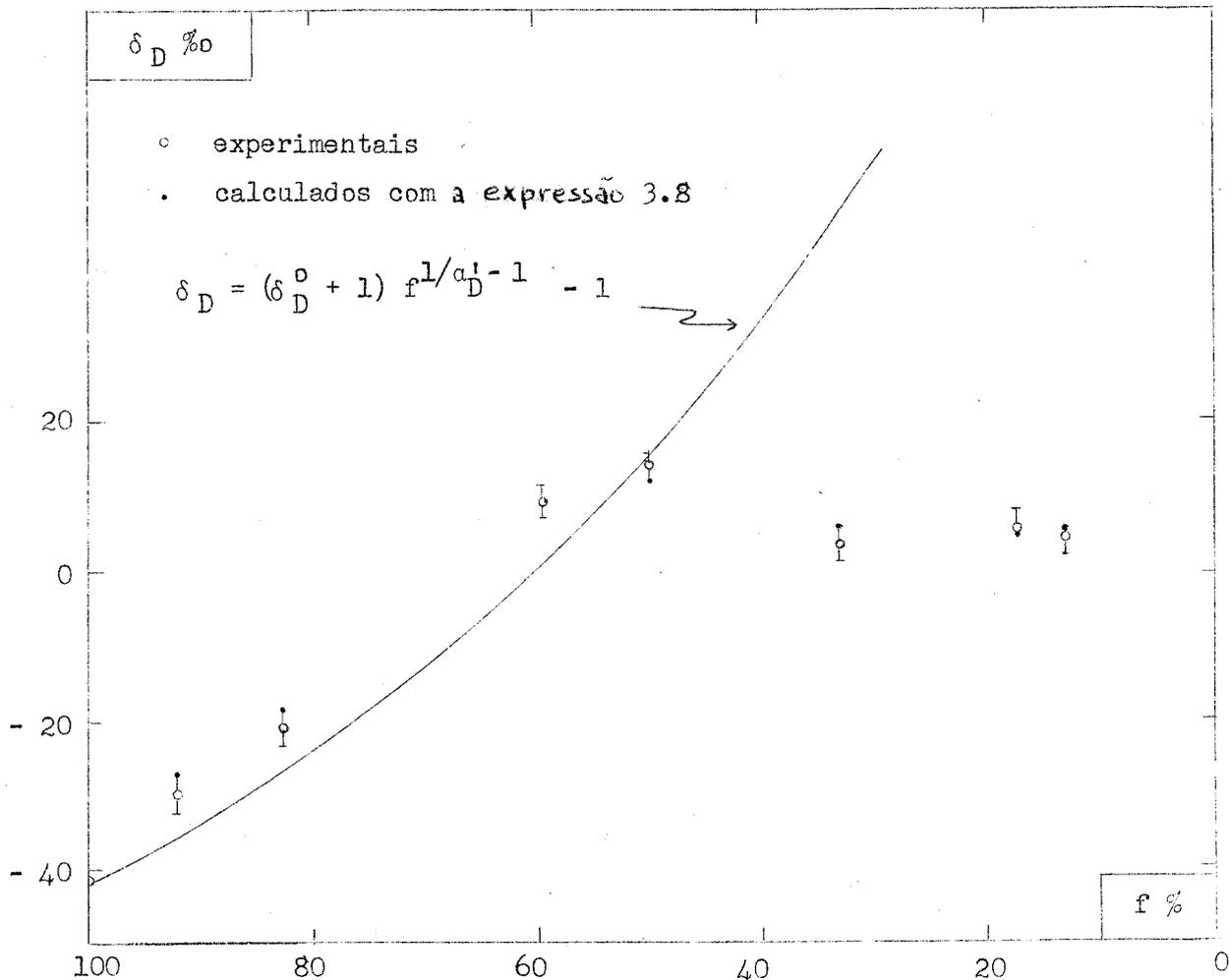


Figura 4.1

Variação da

concentração de deutério com a fração de volume f , de amostras d'água coletadas no tanque de evaporação classe A, colocado para evaporar, à sombra, entre 2 e 12 de abril de 1971 - Experimento I. Os pontos escuros são os valores experimentais e os pontos claros, os valores que satisfazem à expressão 3.8, com a umidade relativa e a composição do vapor da atmosfera variando de acordo com a tabela 4.1. A curva satisfaz às condições de equilíbrio (Exp. 3.4), sendo

$$\alpha_D^l (26 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,082$$

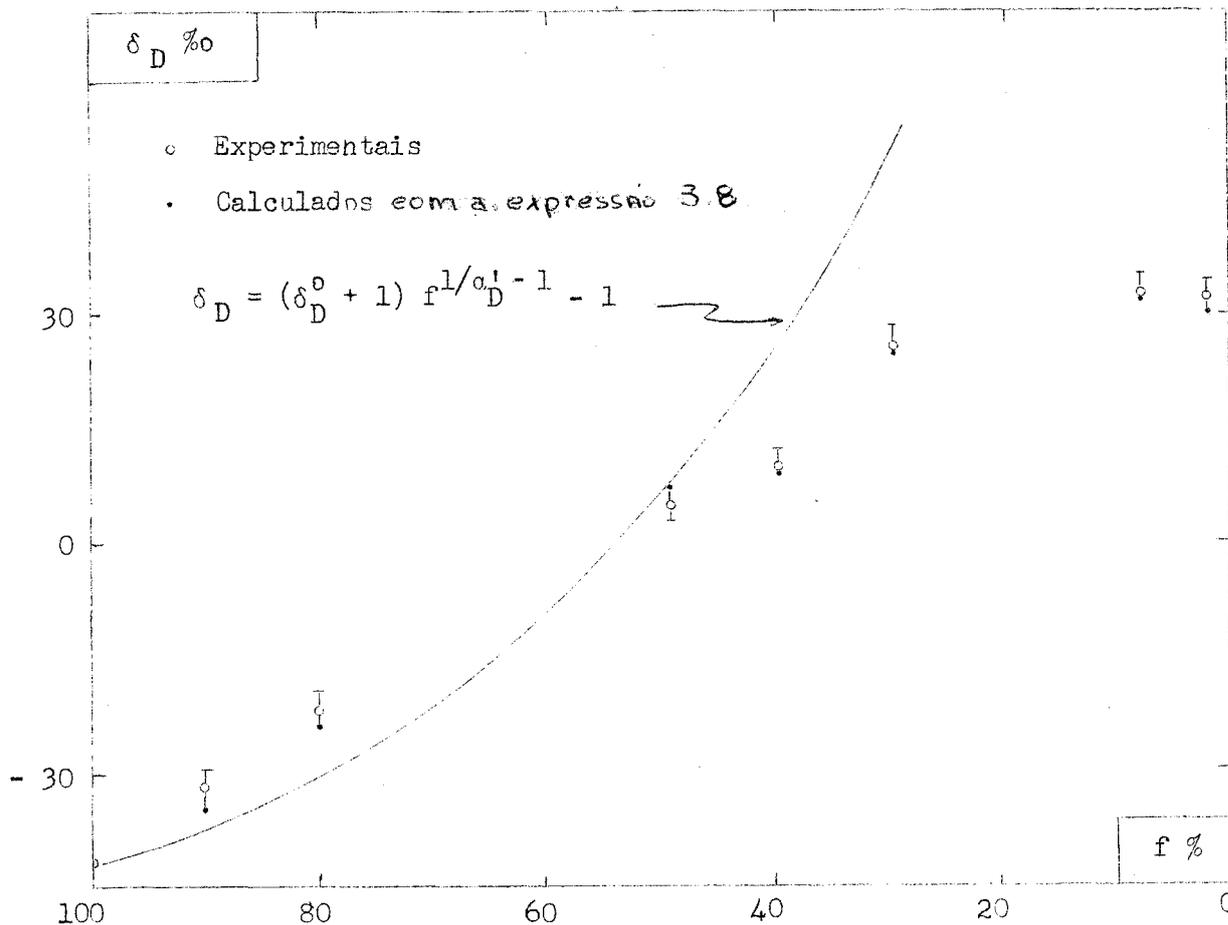


Figura 4.2

Concentração de deutério com a fração de volume d'água remanescente f , de amostras coletadas em tanque de evaporação classe A, evaporando, à sombra, entre 14 e 23 de julho de 1971 - Experimento II. Os pontos escuros são os valores experimentais e os pontos claros satisfazem à expressão 3.8; (tabela 4.2). A curva representa condições de equilíbrio (Expr. 3.2), sendo

$$\alpha'_D (26^\circ \text{C}) = 1,084 \quad \text{e} \quad \delta_D^0 = -42 \text{ ‰} \pm 2$$

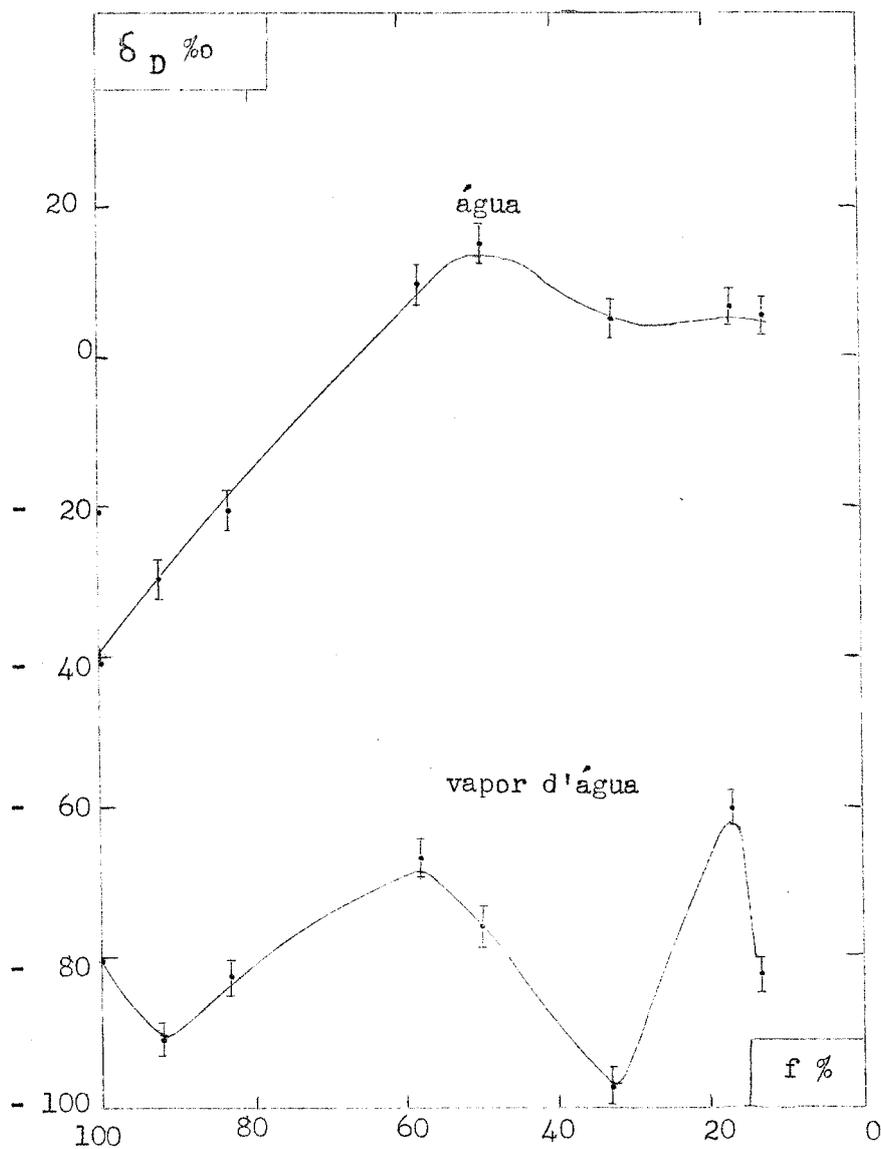


Figura 4.3

Concentração de deutério com a fração de volume f , para amostras d'água do reservatório em evaporação e amostras de vapor d'água da atmosfera. O tanque ficava fora do laboratório e à sombra. Valores obtidos com o Experimento I.

5 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DEUTÉRIO E DE OXIGÊNIO - 18 NAS AMOSTRAS
D'ÁGUA DE TANQUES DE EVAPORAÇÃO

5.1 - MÉTODO EXPERIMENTAL

No capítulo anterior foi observada a influência do vapor d'água da atmosfera no fracionamento isotópico da água durante a evaporação. Este estudo foi feito através de análises de concentração de deutério em amostras d'água coletadas em tanques de evaporação classe A. Os processos de troca de vapor d'água da atmosfera com a superfície do líquido em evaporação poderiam ter sido observados, também, através de análises de concentração de oxigênio - 18 nas amostras. Isto não foi feito por não ser possível analisar a concentração de oxigênio - 18 do vapor d'água da atmosfera no laboratório em que foram feitas as análises deste trabalho

Amostras d'água de quatro experimentos, em condições diferentes, foram analisadas para determinar a concentração de deutério e oxigênio - 18 em cada uma delas. Com esses dados pode-se comparar a variação das duas espécies isotópicas nos processos de evaporação nas condições que são descritas abaixo.

Os experimentos foram feitos com tanques de evaporação classe A, colocados fora do laboratório, no CENA em Piracicaba. (figura 1.1).

Os experimentos I e II estão descritos no capítulo anterior.

Experimento III - 131 litros d'água foram colocados no tanque de evaporação que ficava fora do laboratório e ao sol. O líquido foi totalmente evaporado entre 16 de outubro e 20 de novembro de 1970 com a temperatura d'água, tomada às 13,30 h., variando entre 30,5 e 37,6 °C.

Experimento IV - Evaporação de 32 litros d'água colocados em um tanque para evaporação, ao sol. A temperatura da água variou entre 30,5 °C e

36,4 °C e o líquido foi totalmente evaporado em seis dias entre 2 e 8 de abril de 1971 .

Estes experimentos III e IV são comparados com I e II que utilizaram tanques de evaporação colocados à sombra, em arranjo experimental, já mostrados anteriormente na figura 1.1 . Desse modo, pode-se confrontar processos mais rápidos com os mais lentos feitos anteriormente.

5.2 - DADOS OBTIDOS

As variações de conteúdo isotópico das amostras d'água dos quatro experimentos, estão mostradas nas tabelas 5.1 , 5.2 , 5.3 e 5.4 , e colocados em gráficos nas figuras 5.1 , 5.2 , 5.3 e 5.4 .

Nas figuras 5.5 e 5.6 , é feita uma comparação entre os dados dos quatro experimentos que foram feitos em diferentes épocas do ano.

5.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Analisando as figuras 5.1 e 5.2 pode-se observar que as variações de concentração de deutério e de oxigênio-18 das amostras são semelhantes. A apresentam um enriquecimento isotópico tendendo a um valor constante tanto para evaporação rápida ao sol, (experimentos I e II) , quanto para evaporações mais lentas, (experimentos III e IV) , à sombra.

Nas evaporações mais lentas o estado estacionário aparece quando a fração de líquido remanescente f é da ordem de 50% ; nas condições dos experimentos feitos neste trabalho, e nas evaporações mais rápidas, para f , próximo de 20% .

Com as figuras 5.5 e 5.6 pode-se comparar melhor os quatro experimentos.

Os experimentos II e III foram feitos na mesma época do ano. As condições ambiente são quase idênticas, diferindo, apenas, porque em II o tanque ficava ao sol, com a água evaporando mais rapidamente e em III, à sombra, em evaporação mais lenta. Observou-se que em III, a água remanescente atingiu um teor de isótopos pesados menor do que em II; neste último caso, há menos condições de troca com o vapor d'água da atmosfera uma vez que a evaporação é mais rápida.

Mesmo em condições diferentes pode-se observar que nas evaporações mais rápidas a água enriquece mais em isótopos pesados, o que se pode notar comparando as experiências I e II ao sol e III e IV à sombra.

Os efeitos obtidos podem ser observados tanto para o deutério quanto para oxigênio-18.

5.4 - RELAÇÃO $\delta_D - \delta_{18}$

Na figura 5.7 está a relação $\delta_D - \delta_{18}$ para as amostras dos quatro experimentos feitos com os tanques, classe A, colocados fora do laboratório, para evaporação total de seus conteúdos d'água.

Os resultados são comparados com a reta $\delta_D = 8 \delta_{18} + 10$, obtida por CRAIG em 1961 (Cr 61.a) para amostras de rios, lagos e precipitações.

Para os experimentos deste trabalho foram obtidos os dados:

Experimento I	$\delta_D = 4,6 \delta_{18} - 12,9$
Experimento II	$\delta_D = 4,7 \delta_{18} - 12,8$
Experimento III	$\delta_D = 6,0 \delta_{18} - 9,9$
Experimento IV	$\delta_D = 4,0 \delta_{18} - 10,2$

A expressão $\delta_D = 8 \delta_{18} + 10$ não é válida para superfícies d'água em evaporação. Neste caso, a reta tem coeficiente angular menor do que 8, como acontece nos nossos experimentos com tanque de evaporação.

Na tabela 5.5 compare-se os valores dos coeficientes angulares, dois a dois, das equações que relacionam δ_D com δ_{18} nos quatro experimentos descritos anteriormente. Esta comparação é feita com o teste t (Pi 70). Com 16 graus de liberdade e para o nível de 5% o limite de t é 2,12 e para 15 graus de liberdade, no mesmo nível, o limite é 2,13. Da tabela 5.5 pode-se observar que os valores de t para I - II e I - IV não atingem o limite de t , logo pode-se considerar iguais os coeficientes destas retas. Desse modo, para os experimentos I, II e IV tem-se $\delta_D = 4,4 \delta_{18} - 11,9$.

Tabela 5.5

Contrastes	G. L.	$b_i - b_j$	t
I - II	16	0,08	0,55
I - III	16	1,36	3,69
I - IV	15	0,63	2,11

onde:

G. L. - graus de liberdade

b_i e b_j - coeficientes angulares das retas dos quatro experimentos, descritos neste capítulo.

Tabela 5.1Experimento III

Neste experimento foi usado um tanque de evaporação circular, com 1,20 m de diâmetro contendo, inicialmente, 131 litros d'água evaporados, totalmente, entre 16 de outubro e 20 de novembro de 1970, no CENA, em Piracicaba. A temperatura da água variou entre 30,5 e 37,6 °C. Diariamente, 50 ml de amostra eram coletados. O tanque ficava ao sol. Na tabela abaixo,

f é a fração de volume remanescente ;

δ_D é o valor de δ para o deutério ; e

δ_{18} é o valor de δ para o oxigênio-18

Amostra	Dia	f %	δ_D ‰ $\pm 1,5$	δ_{18} ‰ $\pm 0,2$
1	1	100	- 35,0	- 5,5
2	7	84	- 20,4	- 2,2
3	13	66	- 9,2	1,2
4	16	52	5,2	4,5
5	23	41	25,1	8,5
6	26	36	25,6	9,1
7	31	23	46,3	13,2
8	35	10	86,2	21,7
9	36	5	80,1	19,7
10	37	3	90,1	21,7

Tabela 5.2

Experimento IV

Evaporação em tanque circular de 1,20 m de diâmetro, contendo 32 litros d'água. Para evaporação total foram necessários seis dias, de 2 a 8 de abril de 1971. A temperatura da água, tomada às 13,30 horas, variou entre 34,5 e 36,5 °C. A evaporação foi feita ao sol.

f é a fração de volume d'água remanescente ;

δ_D é o valor de δ para o deutério ; e

δ_{18} é o valor de δ para o oxigênio-18 .

Amostra	Dia	f %	δ_D ‰ $\pm 1,5$	δ_{18} ‰ $\pm 0,2$
1	1	100	- 35,6	- 5,3
2	1	82	- 27,1	- 2,6
3	2	64	- 1,7	2,1
4	3	46	15,1	6,1
5	4	27	26,9	9,3
6	5	18	45,9	12,6
7	6	13	57,5	15,4
8	7	9	56,1	13,3
9	7	5	56,0	15,2
10	7	3	69,4	17,3

Tabela 5.3

Experimento I

Foram colocados 32 litros d'água em um tanque circular com 120 cm de diâmetro, para evaporar à sombra. A evaporação total foi obtida entre 2 e 12 de abril de 1971, com temperatura ambiente média de 26 °C.

f é a fração de líquido remanescente ;

δ_D é o valor de δ para o deutério ; e

δ_{18} é o valor de δ para o oxigênio-18 .

Amostra	Dia	f %	δ_D ‰ ± 1,5	δ_{18} ‰ ± 0,2
1	1	100	- 40,6	- 5,5
2	2	92	- 30,1	- 3,3
3	3	83	- 20,5	- 1,2
4	4	75	- 6,2	0,5
5	5	67	- 2,1	1,6
6	6	58	9,3	2,7
7	7	50	14,0	3,1
8	9	33	4,3	2,5
9	10	17	6,5	2,9
10	11	13	5,9	3,3

Tabela 5.4

Experimento II

Em um tanque circular com 120 cm de diâmetro foram colocados 27 litros d'água para evaporar a sombra, fora do laboratório, no CENA, em Piracicaba. A evaporação total foi obtida entre 14 e 23 de julho de 1971. A temperatura ambiente média era de 24 °C.

f é a fração de volume d'água remanescente ;

δ_D é o valor de δ para o deutério ; e

δ_{18} é o valor de δ para o oxigênio-18 .

Amostra	Dia	f %	δ_D ‰ $\pm 1,5$	δ_{18} ‰ $\pm 0,2$
1	1	100	- 42,3	- 6,6
2	3	80	- 22,5	- 2,5
3	5	70	- 11,1	- 0,3
4	7	49	4,9	3,1
5	8	39	10,1	4,5
6	9	29	25,6	7,7
7	9	18	32,2	9,4
8	10	8	32,8	8,9
9	10	2	32,6	14,6

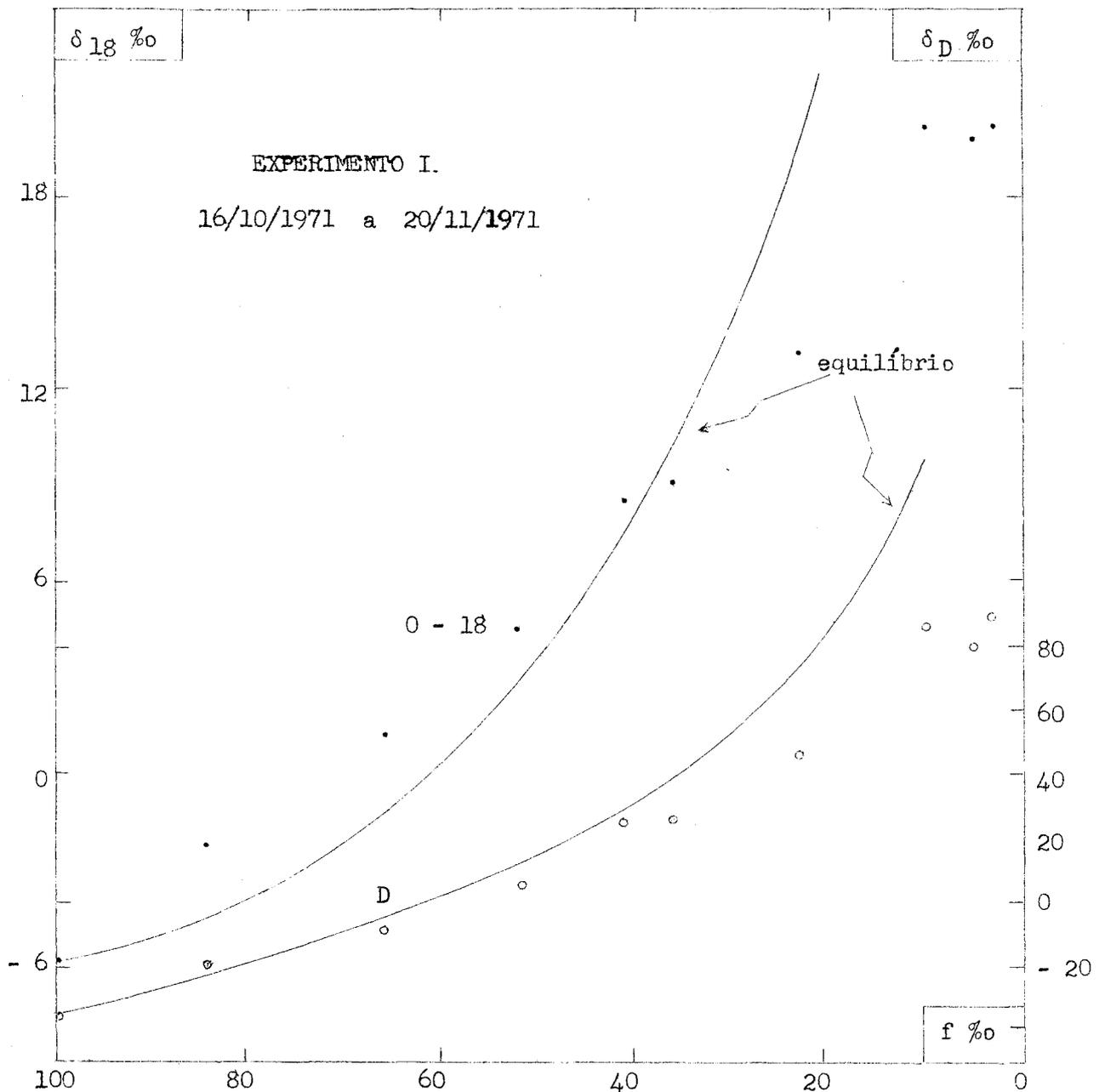


Figura 5.1

Concentração de oxigênio - 18 e de deutério com a fração f , de volume d'água remanescente de amostras coletadas em tanque de evaporação, com 131 litros d'água, evaporando fora do laboratório e ao sol. Dados na tabela 5.1. As curvas são dadas pela equação de Rayleigh com ;

$$\alpha'_{18} = 1,023 \quad e \quad \alpha'_D = 1,075$$

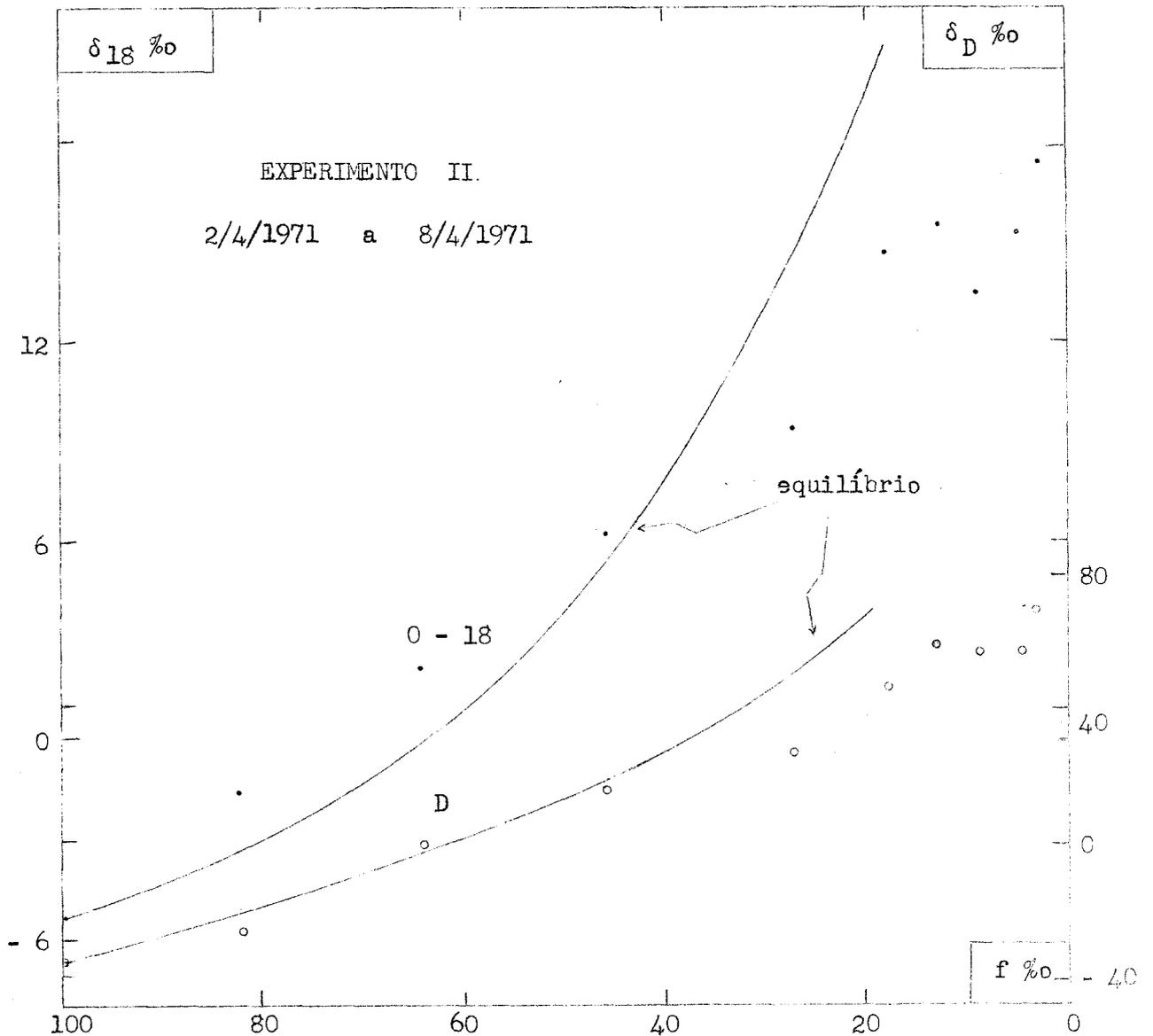


Figura 5.2

Concentração de oxigênio - 18 e de deutério com a fração de volume remanescente de amostras d'água coletadas em tanque de evaporação com 32 litros d'água, evaporando fora do laboratório e ao sol. Dados na tabela 5.2. As curvas são dadas pela equação de Rayleigh , com

$$\alpha_D = 1,072 \quad \text{e} \quad \alpha_{18} = 1,024$$

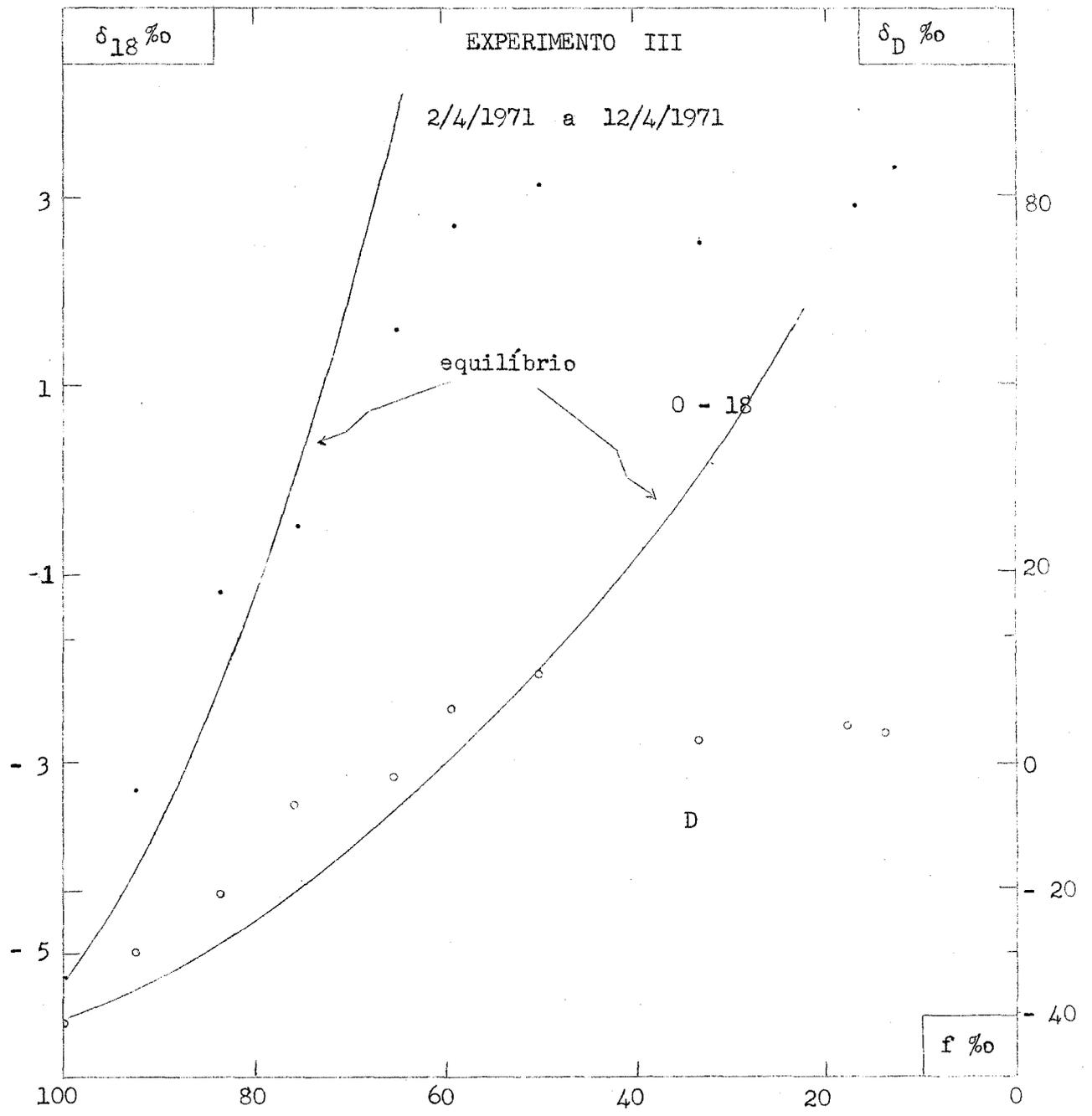
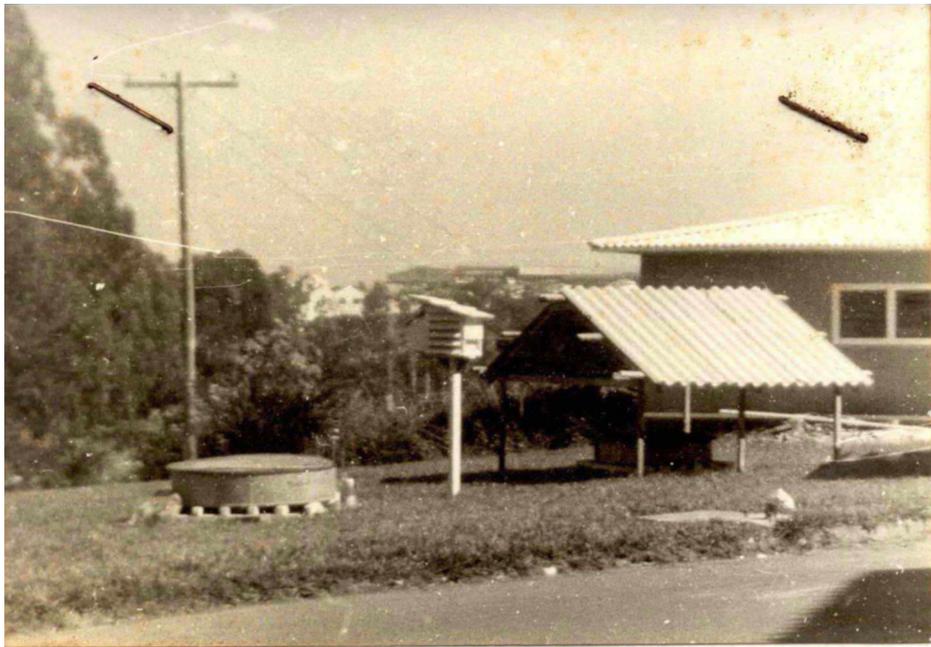


Figura 5.3

Concentração de oxigênio - 18 e de deutério com a fração de volume remanescente de amostras d'água coletadas em tanque de evaporação, com 32 litros d'água, evaporando fora do laboratório e à sombra. Dados na tabela 5.3. As curvas são dadas pela equação de Rayleigh, com

$$\alpha_D' = 1,082 \quad \text{e} \quad \alpha_{18}' = 1,025$$



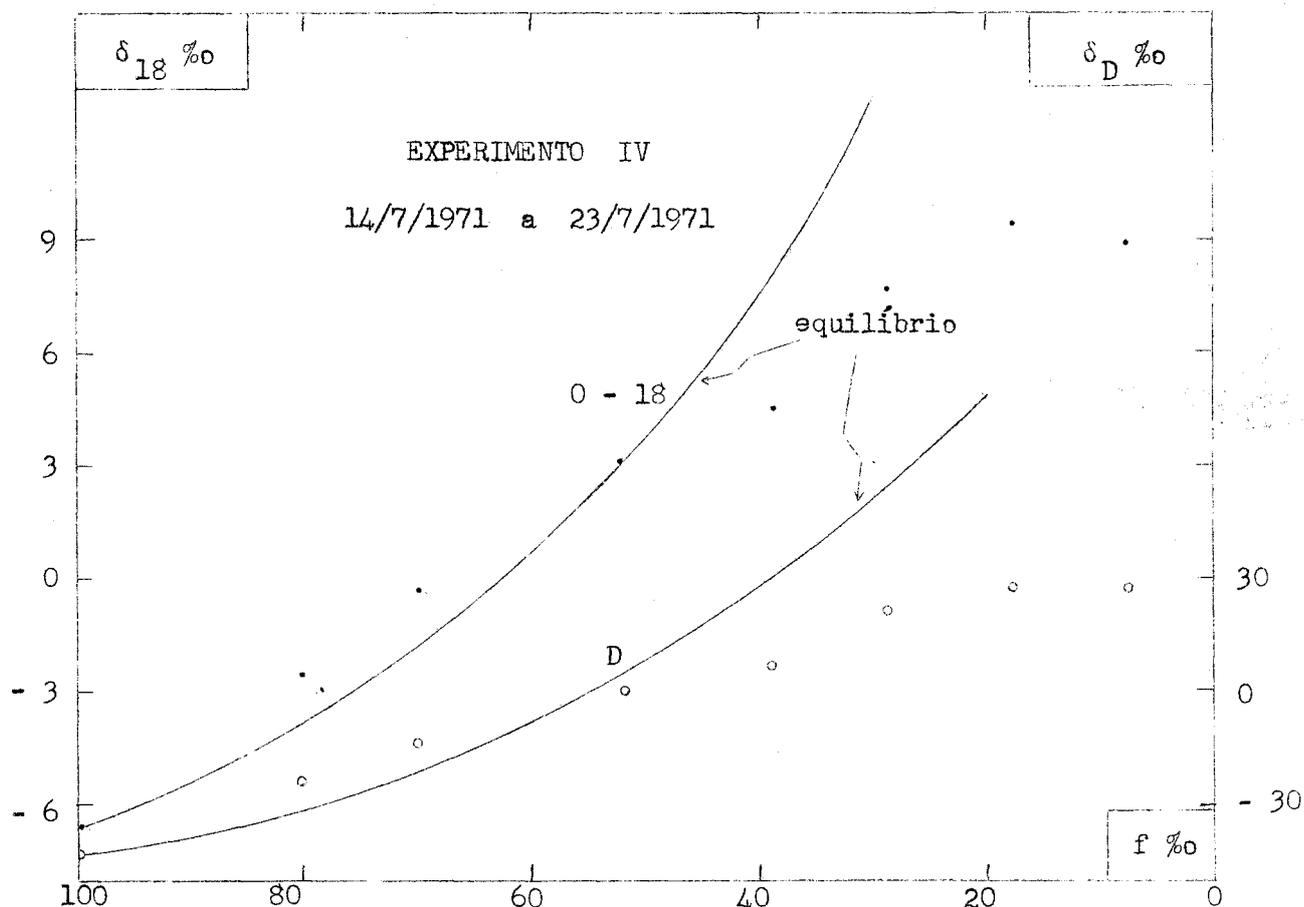


Figura 5.4

Concentração de oxigênio - 18 e de deutério com a fração de volume remanescente de amostras d'água coletadas em tanque de evaporação, com 27 litros d'água, evaporando fora do laboratório e à sombra. Dados na tabela 5.4. As curvas satisfazem as condições de equilíbrio. (Equação de Rayleigh), com

$$\alpha'_{18} = 1,025$$

e

$$\alpha'_D = 1,084$$

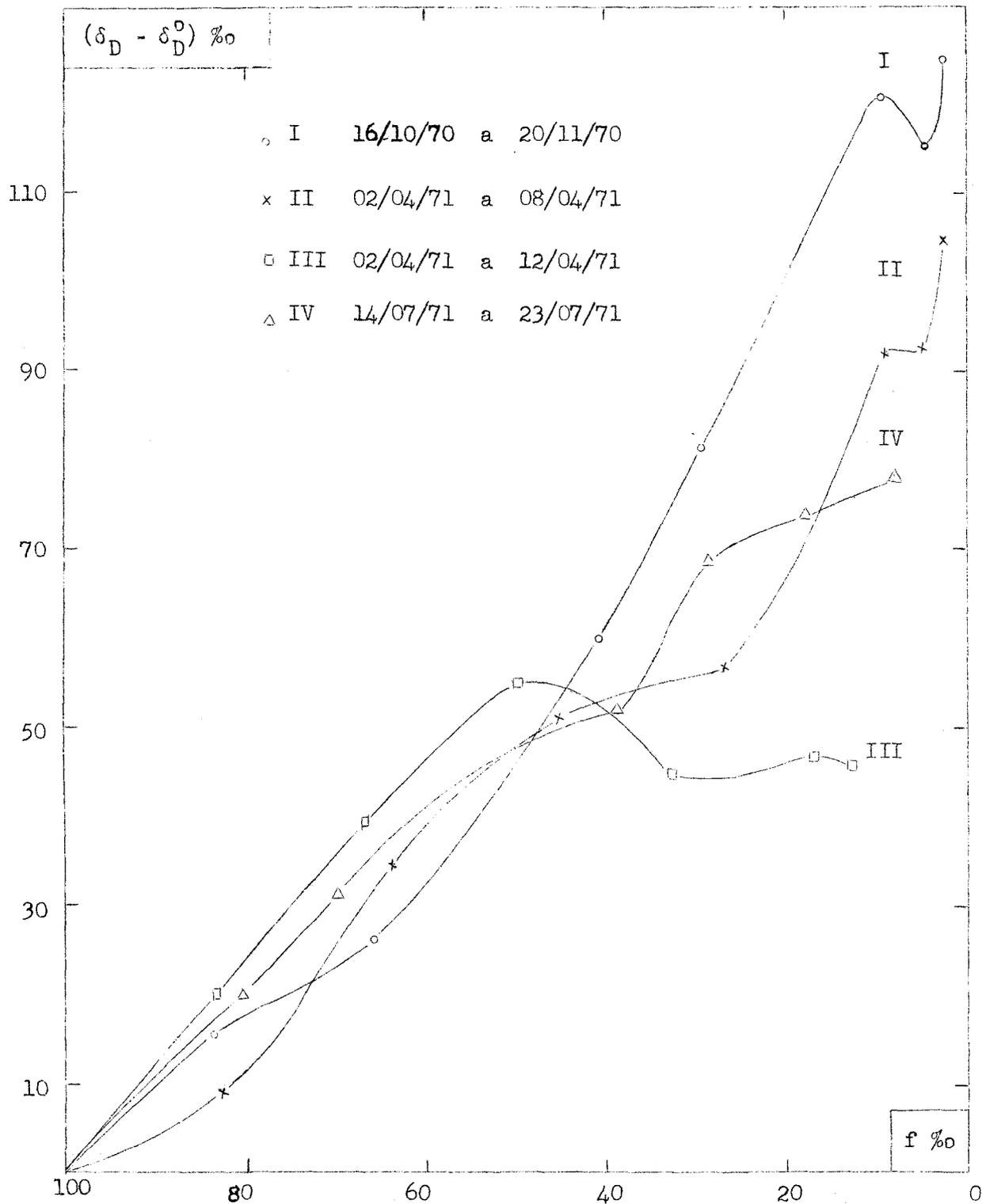


Figura 5.5

Variação da concentração de deutério com a fração de volume do líquido remanescente, nas experiências feitas com tanques de evaporação classe A, colocados ao sol (experimentos I e II) e à sombra (experimentos III e IV).

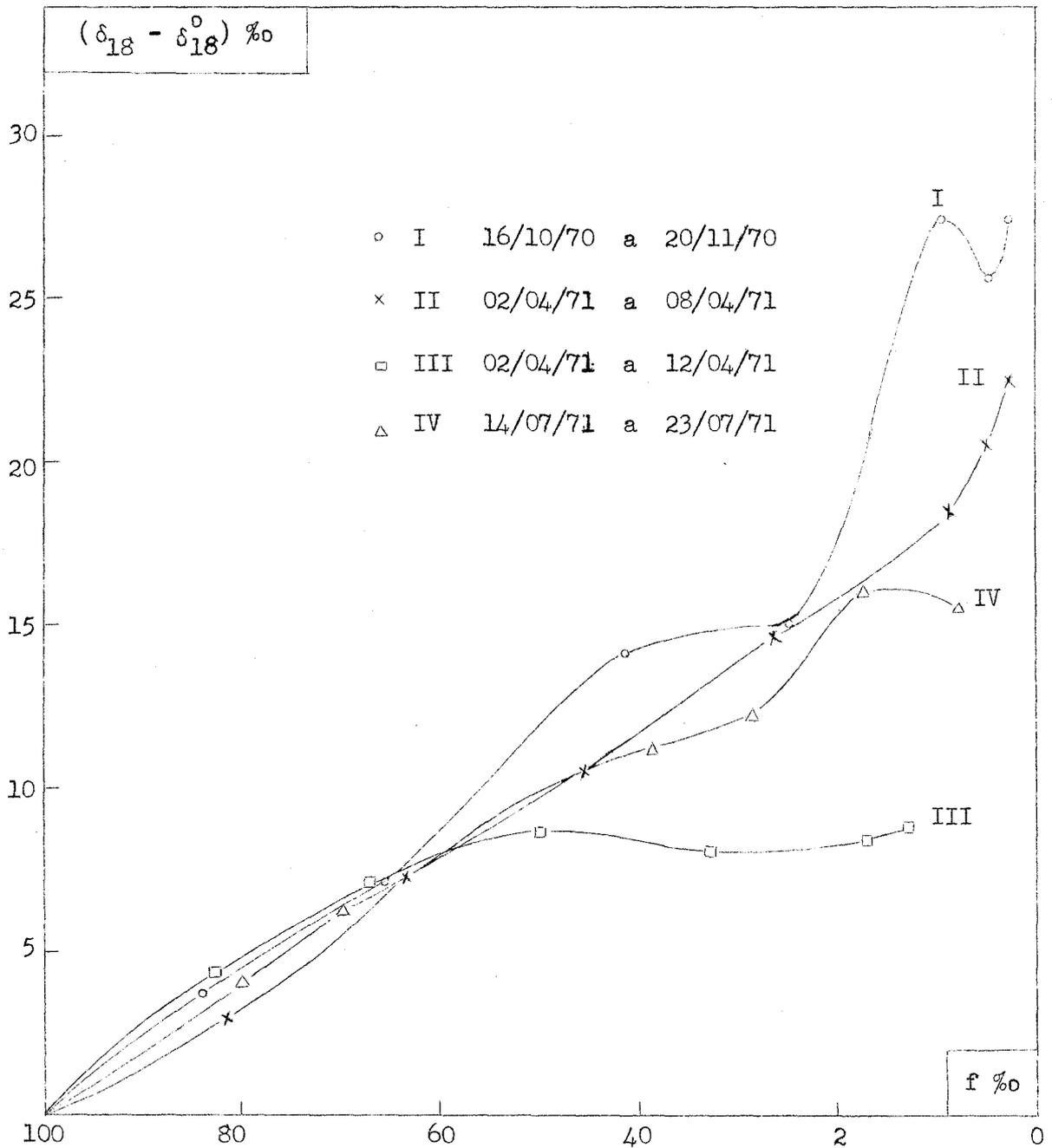


Figura 5.6

Variação da concentração de Oxigênio-18 com a fração de volume remanescente, para experiências feitas em tanques de evaporação classe A, colocados ao sol (experimentos I e II) e à sombra (experimentos III e IV).

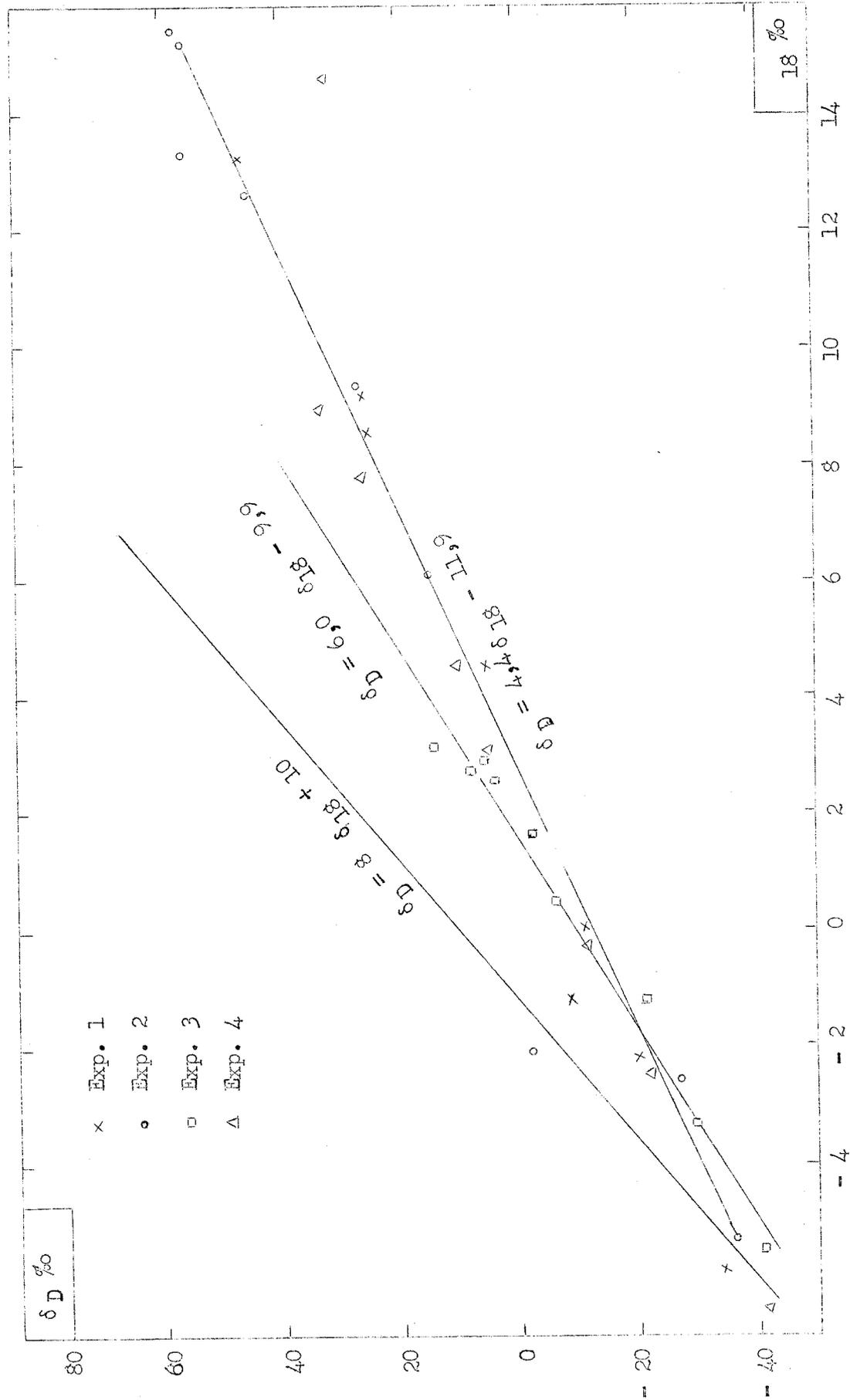


Figura 5.7

Relação $\delta D - \delta 18$ para as amostras coletadas nos quatro experimentos feitos com tanque de evaporação Classe A.

6 - APLICAÇÃO

6.1 - EVAPORAÇÃO DE AÇUDES

Vários trabalhos (Bo 61 ; Er 65 ; Cr 65 ; Go 65 ; Di 68 ; Eh 65 ; Eh 69 ; Me 70) foram feitos sobre evaporação de reservatórios considerando que durante esse processo, há fracionamento isotópico d'água, enriquecendo em isótopos pesados a água remanescente.

FRIEDMAN (Fr 64 , 71) estudou o balanceamento das águas de lagos dos E U A , em condições estacionárias. Este estudo foi feito comparando as concentrações de deutério nas amostras d'água do reservatório, de entrada e de saída e supondo a água em boas condições de mistura.

EHHALT (Eh 69) desenvolveu uma expressão que relaciona a concentração de deutério e de oxigênio - 18 com a salinidade para amostras do Mar Báltico. Chegou a uma expressão que relaciona a taxa de evaporação e de precipitação.

Neste capítulo será aplicado o estudo do fracionamento isotópico numa tentativa de se estimar a evaporação de ^{um} açudes no Nordeste do Brasil (figura 6.1) .

6.2 - COLETA DE AMOSTRAS

Para este trabalho foi escolhido um açude do Estado do Ceará. Determinou-se a concentração de deutério e de oxigênio - 18 das amostras, através de análises em espectrômetros de massa, de acordo com as técnicas descritas no capítulo 2 .

O açude Bonhu , antigamente Santo Antônio de Russas fica próximo ao município de Russas, no Estado do Ceará. (figura 6.1) . É represado no rio Palhano e ocupa uma área de 10.218.000 m². (figura 6.2) .

Na época de coleta de amostras, de 17 de agosto a 30 de dezembro de 1971, o rio Palhano estava seco, não havendo, assim, entrada d'água no açude por esta fonte. Também, não foi registrada nenhuma precipitação no período. Infiltrações subterrâneas não foram consideradas.

O açude, através de um canal, é usado para irrigar uma área de 45.630.000 m².

As amostras foram coletadas, periodicamente, em três pontos diferentes, a duas profundidades, 1/2 m e 1,0 m: A, a 70 m da margem direita; B, a 90 m da margem esquerda e em um ponto central C, como se pode ver na figura 6.2.

A temperatura média ambiente, tomada às 8 horas, (quando era feita a coleta de amostras) era de 28 °C e a umidade relativa média, 70 %.

6.3 - DADOS OBTIDOS

Na tabela 6.1, estão os valores de concentração de deutério e de oxigênio-18 das amostras do açude Bonhu. Para a coleta foram escolhidos três pontos diferentes, em duas profundidades. As amostras foram coletadas de 17 de agosto de 1971 a 30 de dezembro de 1971, em intervalos de 15 dias.

Na tabela 6.2, estão os valores médios dessas medidas e, também, a umidade relativa média.

Na tabela 6.3 estão as concentrações de deutério e oxigênio-18 de amostras de um mesmo ponto D, em sete profundidades diferentes. Este ponto fica na margem direita, a 50 m da barragem.

Na tabela 6.4 tem-se a concentração de deutério, do vapor d'água da atmosfera, na região do açude Bonhu. A coleta dessas amostras foi feita às 8 horas. E na tabela 6.5 está a variação em volume da água do açude Bonhu de 17 de agosto de 1971 a 30 de dezembro de 1971.

6.4 - ESTIMATIVA D'ÁGUA EVAPORADA

6.4.1 - Considerações Teóricas

Para observar a perda por evaporação, d'água do reservatório, será desenvolvida uma equação de balanceamento do conteúdo isotópico.

A variação no conteúdo de isótopos pesados d'água do reservatório é dada por:

$$d(V R_L) = -R_v dV_v + R_a dC + R_p dP - R_s dS$$

onde o primeiro termo dá a perda d'água por evaporação, o segundo a entrada d'água por condensação, o terceiro a entrada d'água por precipitação e o quarto, a saída d'água por infiltração.

No caso presente não houve entrada d'água por precipitação e não são consideradas as infiltrações subterrâneas. Assim, a expressão acima é a mesma que foi desenvolvida no capítulo 3, cuja solução é:

$$\delta_L - \delta_L^0 = \delta' (1 - f^A)$$

Da expressão acima tem-se:

$$f = \exp. \left[(1/A) \ln \frac{\delta' - \delta + \delta^0}{\delta'} \right]$$

onde, f é a fração de líquido remanescente devido a perda d'água por evaporação.

6.4.2 - Aplicação do Método

As amostras foram coletadas em um período de verão (que no Ne indica a ausência de chuvas) de 17 de agosto de 1971 a 30 de dezembro de 1971.

Com os valores obtidos através das análises das amostras do açude pode-se observar que:

- a - A água do açude estava enriquecendo-se em deutério e em oxigênio-18 no período de amostragem, o que pode ser observado com a tabela 6.2 e com a figura 6.3 . Para o deutério, variou de - 2 ‰ a 11 ‰ e para o oxigênio-18 de - 0,7 ‰ a 2,2 ‰ .
- b - A coleta em três pontos e duas profundidades diferentes mostrou que a água do açude é isotopicamente homogênea. Este resultado pode ser observado melhor com a tabela 6.3 , onde a coleta de amostras foi feita num mesmo ponto em sete profundidades diferentes.
- c - Utilizando-se a expressão 6.1 e os dados de deutério da tabela 6.2 estimou-se o valor de f , isto é, a fração d'água remanescente, no período de 17 de agosto de 1971 a 30 de dezembro de 1971 , encontrando-se $f = 75 \%$. Este valor concorda com o da tabela 6.5 , obtido por outro método

Considerou-se o fator de fracionamento $\alpha_D' (28^\circ\text{C}) = 1,078$ e uma concentração de deutério no vapor d'água da atmosfera de - 80 ‰, com umidade relativa média de 60 ‰ .

6.4.3 - Relação $\delta_D \times \delta_{18}$

Com os valores de concentração de deutério e de oxigênio-18 da tabela 6.2 obtém-se para as amostras do açude a reta dada pela expressão:

$$\delta_D = 4,9 \delta_{18} + 0,4$$

Esses valores são comparados com a expressão

$$\delta_D = 8 \delta_{18} + 10 \quad ,$$

obtida por CRAIG (Cr 61.a) de maneira geral e SALATI (Sa 71) para a região do Nordeste Brasileiro.

As amostras d'águas dos trabalhos de CRAIG (Cr 61.a) e SALATI (Sa 71) não tinham sofrido evaporação ; neste caso, como acontece com as amostras deste trabalho ; a reta tem coeficiente angular menor do que 8 .

Tabela 6.1

Concentração de deutério e oxigênio - 18 nas amostras do açude Bonhu , no Município de Russas - Ceará , coletadas em três pontos e em duas profundidades diferentes.

Profundidade	1/2 m			1,0 m		
	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Margem direita	Margem esquerda	Centro
$\delta_D \text{ ‰} \pm 2$						
17 - 8	- 2	- 2	- 3	- 4	0	- 2
1 - 9	0	0	0	- 3	- 2	- 2
16 - 9	1	1	1	0	0	1
1 - 10	3	1	2	3	3	3
16 - 10	4	3	4	5	4	6
31 - 10	4	-	3	6	5	3
15 - 11	7	8	9	8	9	7
30 - 11	9	9	10	10	9	9
15 - 12	9	9	10	10	11	10
30 - 12	11	12	11	10	11	12
$\delta_{18} \text{ ‰} \pm 0,2$						
17 - 8	- 0,6	- 0,8	- 0,8	- 0,7	- 0,8	- 0,7
1 - 9	- 0,1	- 0,4	- 0,5	- 0,2	- 0,3	- 0,2
16 - 9	0,3	0,1	0,1	- 1,1	0,2	- 0,1
1 - 10	0,5	0,3	0,4	0,4	0,5	0,3
16 - 10	0,9	0,8	0,7	0,7	1,0	0,8
31 - 11	1,1	-	1,0	1,0	1,0	1,0
15 - 11	1,3	1,6	1,4	1,6	1,5	1,4
30 - 11	1,6	1,7	1,6	1,6	1,7	1,5
15 - 12	1,8	2,0	1,9	2,2	2,3	2,0
30 - 12	2,3	2,4	2,0	2,2	2,0	2,3

Tabela 6.2

Valores médios da concentração de deutério e de oxigênio-18 das amostras do açude Bonhu coletadas em duas profundidades diferentes; \bar{u} é a umidade relativa média, na hora da coleta da amostra.

D a t a	$\delta_{18} \text{‰} \pm 0,2$	$\delta_D \text{‰} \pm 2$	u %
17 - 08 - 71	- 0,7	- 2	62
01 - 09 - 71	- 0,3	- 1	68
16 - 09 - 71	0,2	0	75
01 - 10 - 71	0,4	2	78
16 - 10 - 71	0,8	4	71
31 - 10 - 71	1,1	5	78
15 - 11 - 71	1,4	8	65
30 - 11 - 71	1,6	9	78
15 - 12 - 71	2,0	10	73
30 - 12 - 71	2,2	11	78
			67

Tabela 6.3

Concentração de deutério e de oxigênio-18 de amostras do açude Bonhu em profundidades diferentes. As amostras foram coletadas no dia 30 de novembro de 1971 em um ponto D, à 80 m da margem direita.

Profundidade (m)	$\delta_D \text{‰} \pm 2$	$\delta_{18} \text{‰} \pm 0,2$
1/2	8	1,7
1	8	1,7
1 1/2	10	1,6
2	9	1,7
2 1/2	9	1,6
3	8	1,6
3 1/2	9	1,6

Tabela 6.4

Concentração de deutério de amostras de vapor d'água da atmosfera na região do açude Bonhu .

D i a	$\delta_D \text{‰} \pm 2$
30 - 11 - 71	- 87
15 - 12 - 71	- 77
31 - 12 - 71	- 83

Tabela 6.5

Volume d'água do açude Bonhu no período de coleta das amostras.

h - é a altura d'água ; e

$f = V/V_0$ - é a fração d'água remanescente.

D i a	V (m ³)	h (m)	f %
17 - 08 - 71	25.065.300	10,59	100
01 - 09 - 71	23.901.100	10,50	95
16 - 09 - 71	- -	- -	-
01 - 10 - 71	22.801.800	10,24	91
16 - 10 - 71	22.384.900	10,17	89
31 - 10 - 71	21.766.800	10,08	87
15 - 11 - 71	21.178.000	9,99	84
30 - 11 - 71	20.458.000	9,89	82
15 - 12 - 71	18.518.000	9,62	74
30 - 12 - 71	17.938.000	9,54	71

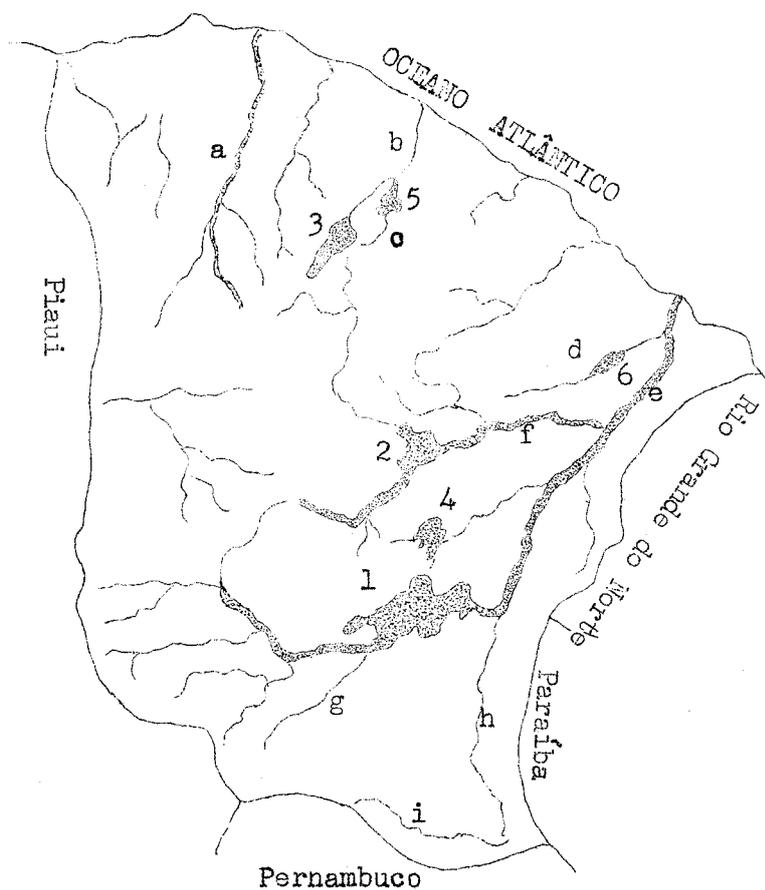


Figura 6.1

Principais açudes do Estado do Ceará.

- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| 1 - Açude de Orós | 2 - Açude de Banabuiú |
| 3 - Açude General Sampaio | 4 - Açude Riacho do Sangue |
| 5 - Açude Pereira de Miranda | 6 - Açude Bonhu |

Do açude Bonhu foram coletadas as amostras para este trabalho

- | | | |
|-----------------|-------------------|----------------|
| a - Rio Acaraú | e - Rio Jaguaribe | i - Rio Jardim |
| b - Rio Curú | f - Rio Banabuiú | |
| c - Rio Canindé | g - Rio Bastiões | |
| d - Rio Palhano | h - Rio Salgado | |

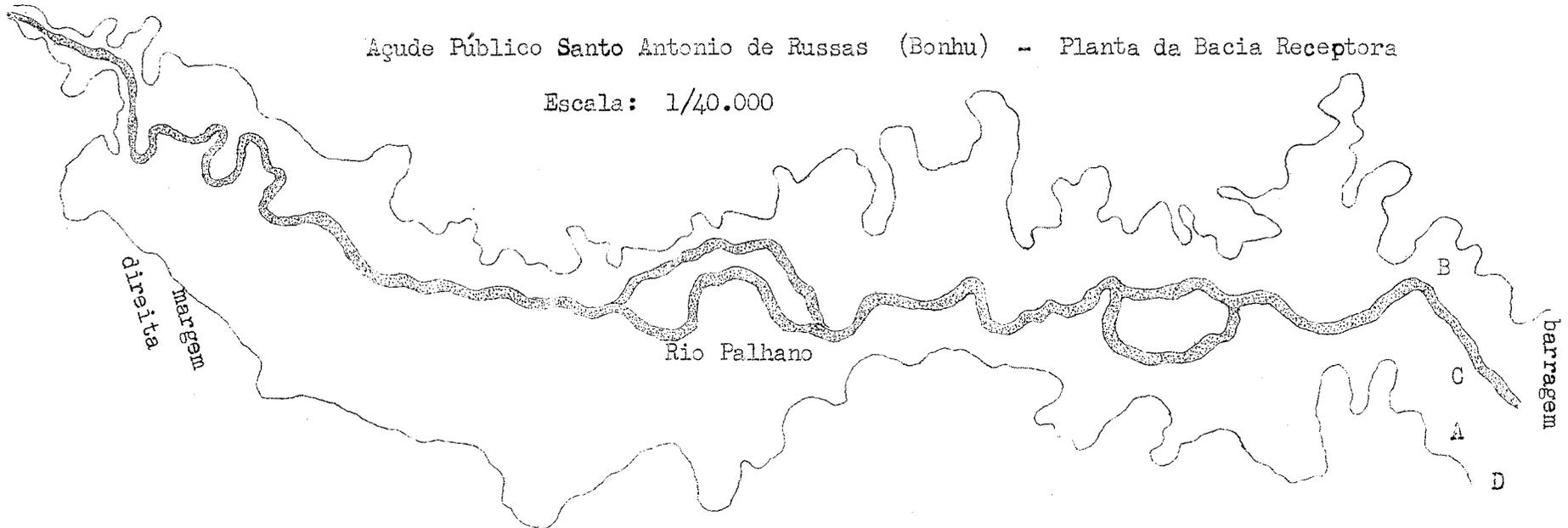
Figura 6.2

Mapa do açude Bonhu, no Município de Russas - Ceará

INSPETORIA FEDERAL DE OBRAS CONTRA AS SÊCAS - PRIMEIRO
DESTRITO - CEARÁ .

Açude Público Santo Antonio de Russas (Bonhu) -- Planta da Bacia Receptora

Escala: 1/40.000



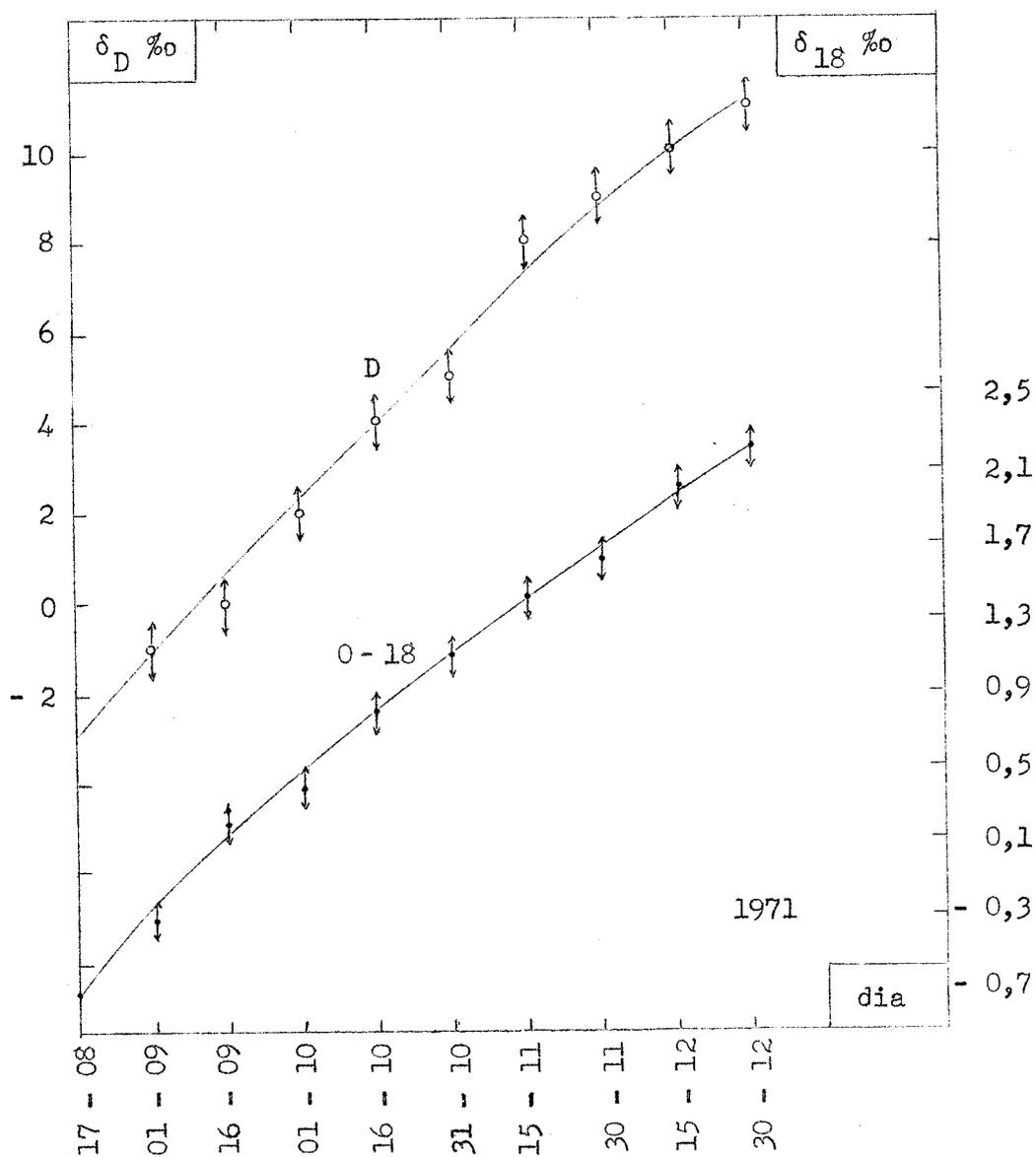


Figura 6.3

Concentração de deutério e de oxigênio-18 de amostras do açude Bonhu. Dados na tabela 6.2 .

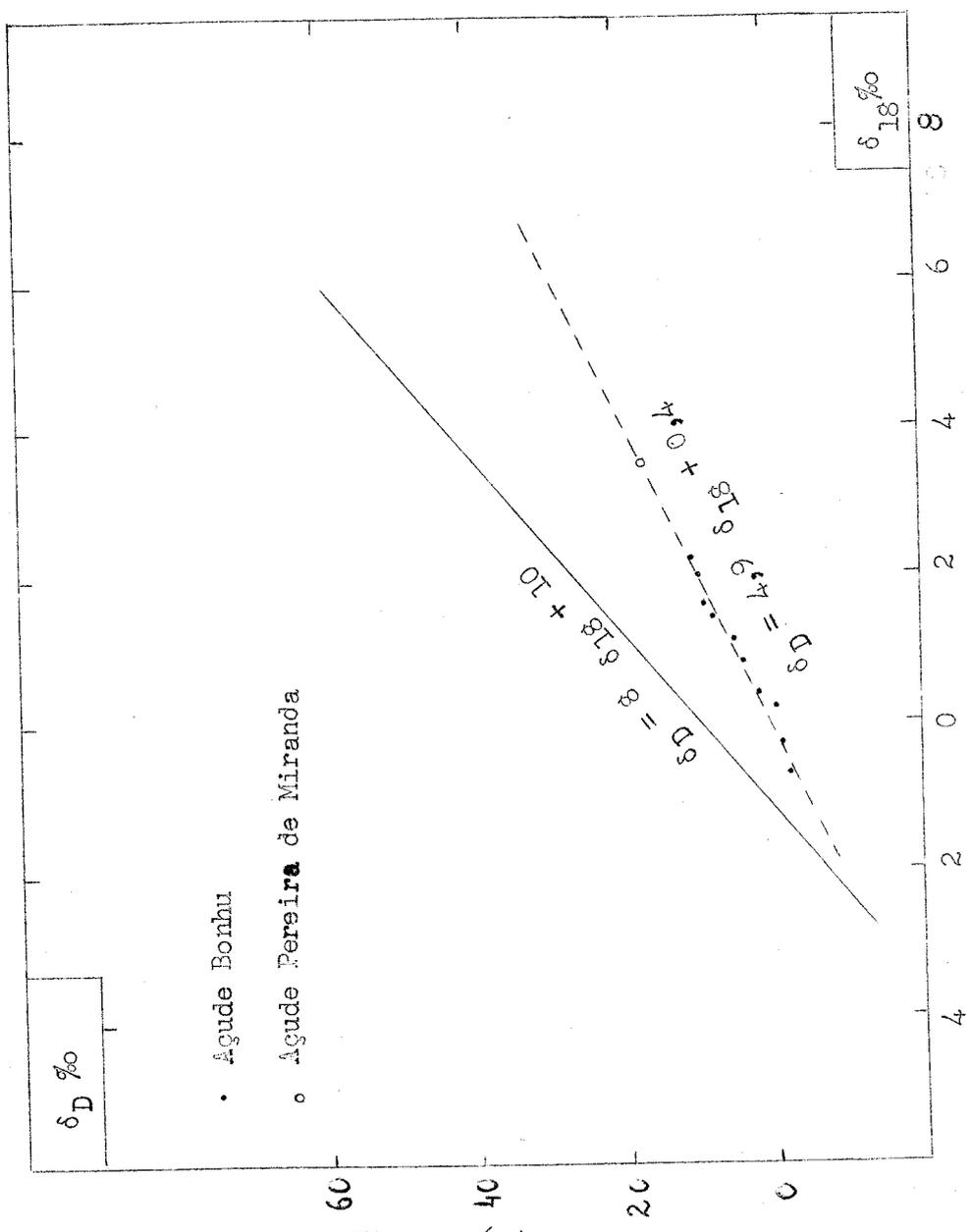


Figura 6.4

Relação $\delta_D - \delta_{18}$ para amostras d'água de açudes do Nordeste do Brasil.

7 - CONCLUSÕES

Com base nos dados obtidos, conclue-se:

- 1 - A água de um reservatório que está em evaporação, tem o seu conteúdo isotópico variando, enriquecendo-se em deutério e oxigênio-18.
- 2 - O enriquecimento vai depender das condições em que a evaporação é feita. Quando o processo se dá em condições de equilíbrio a água remanescente vai enriquecendo-se continuamente com uma dada potência da fração d'água residual. Entretanto, quando o processo é feito em condições naturais o teor de deutério e de oxigênio-18 vai tendendo a um estado estacionário, embora a evaporação continue.
- 3 - Na evaporação em condições naturais há influência do vapor d'água da atmosfera. Esta influência se faz sentir tanto pelo valor do conteúdo isotópico desse vapor como pela unidade relativa média.
- 4 - As amostras de vapor da atmosfera na região em estudo, apresentam concentrações de isótopos pesados bem inferior a d'água dos reservatórios, que correspondem a águas de precipitações. No experimento III, por exemplo, $\delta_a = -80\text{‰}$ e $\delta_D^D = -41\text{‰}$ são os conteúdos de deutério do vapor d'água e d'água do tanque em evaporação. Por isso, a condensação do vapor d'água e entrada do mesmo no reservatório, diminui o conteúdo de isótopos no reservatório.
- 5 - A unidade relativa média influe na composição isotópica d'água do reservatório. Para maiores valores dessa variável, mais rapidamente o estado estacionário é atingido pela água remanescente no reservatório.

- 6 - O açude Bonhu, estudado nesse trabalho tem seu conteúdo isotópico variando, apresentando enriquecimento em deutério e em oxigênio-18, no período de 17 de agosto de 1971 a 30 de dezembro de 1971.
- 7 - No período em estudo, a fração remanescente d'água do açude Bonhu, foi estimada com a expressão desenvolvida no parágrafo 3.2-2, encontrando-se $f = 75\%$, uma vez que neste período, as condições de balanceamento d'água satisfazem às condições expostas no referido parágrafo.
- 8 - Para estudos de balanceamentos d'água de açudes é necessária uma coleta de dados mais sistemática no que diz respeito, tanto aos dados isotópicos, quanto aos hidrológicos.

8 - BIBLIOGRAFIA

- (Bo 61) BONNER, F. e outros. Chlorine and Deuterium Study of Great Basin Lake Waters. Geochim Cosmochim. Acta , Londres, 25 (4): 261 , dezembro de 1961 .
- (Cr 61.a) CRAIG, Harmon. Isotopic Variations in Meteoric Waters. Science , Washington, 133 (3.465): 1.702-3 , maio de 1961 .
- (Cr 61.b) CRAIG, Harmon. Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen - 18 in Natural Waters. Science , Washington, 133 (3.467): 1.833-4 , junho de 1961 .
- (Cr 63) CRAIG, Harmon e outros. Isotopic Exchange Effects in the Evaporation of Water. J. Geophys. Res. , Washington, 68 (17): 5.079-88 , setembro de 1963 .
- (Cr 65) CRAIG, Harmon e Gordon, Louis. Deuterium and Oxygen - 18 Variations in the Ocean and the Marine Atmosphere. Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures . NYO 3.450 .
- (Cr 66) CRAIG, Harmon. Isotopic Composition and Origin of the Red Sea and Salton Sea Geothermal Brines. Science , Washington, 154 (3756): 1.544-47 , dezembro de 1966 .
- (Da 53) DANSGAARD, Willi. The Abundance of O-18 in Atmospheric Water and Water Vapor. Tellus , Suécia, 5 (4): 461-9 , novembro de 1953 .
- (Da 54) DANSGAARD, Willi. The O-18 Abundance in Fresh Water. Geochim. Cosmochim. Acta. , Londres, 6 (5): 241-60 , dezembro de 1964 .
- (Da 61) DANSGAARD, Willi. The Isotopic Composition of Natural Waters. Mead on Gronland , New York , 165 (2): 1-120 , 1961 .

- (Da 64) DANSGAARD, Willi. Stable Isotopes in Precipitation. Tellus. Suécia, 16 (4): 436-68, Novembro de 1964.
- (Di 68) DINCER, Turgut. The Use of O-18 and Deuterium Concentrations in the Balance of Lakes. Water Resour. Res., Washington, 4 (6): 1.289-305, dezembro de 1968.
- (Di 70) DINCER, Turgut e outros. Variation of Tritium and Oxygen-18 Content in Precipitation and Snowpack in a Representative Basin in Czechoslovakia. Sym. Isot. Hyd., Viena, 9-13, março de 1970.
- (Du 58) DUCKWORTH, H. Mass Spectroscopy. Cambridge University Press. 1958.
- (Eh 65) EHHALT, Dieter e Knott, Karl. Kinetische Isotopentrennung bei der Verdampfung von Wasser. Tellus, Suécia, 17 (3): 389-97, agosto de 1965.
- (Eh 69) EHHALT, Dieter. On the Deuterium Salinity Relationship in the Baltic Sea, Tellus, Suécia, 21 (3): 429-35, 1969.
- (Er 65) ERIKSSON, Erik. Deuterium and Oxygen-18 in the Precipitation and Other Natural Waters. Some Theoretical Considerations. Tellus, Suécia, 17 (4): 498-512, novembro de 1965.
- (Ep 53) EPSTEIN, Samuel e Maueda, Toshiko. Variations of the Oxygen-18 Content of Water from Natural Sources. Geochim. Cosmochim. Acta. Londres, 4 (5): 213-24, novembro de 1953.
- (Ep 65) EPSTEIN, Samuel e Sharp, Robert. Six-Year Record of Oxygen and Hydrogen Isotope Variations in South Pole Firn. J. Geophys. Res., Washington, 70 (8): 1.809-14, abril de 1965.
- (Fo 70) FONTES, Jean-Charles e outros. Deuterium et Oxigén-18 Dans les Eaux du Lac Tchad. Sym. Isot. Hyd. Viena, 9-13, março de 1970.

- (Fr 53) FRIEDMAN, Irving. Deuterium Content of Natural Waters and Others Substances. Geochim. Cosmochim. Acta. , Londres, 4 (2) : 89-103 , agosto de 1953 .
- (Fr 56) FRIEDMAN, Irving e outros. The Deuterium Balance of Lake Maracaibo. Limnol. Oceanog., 1: 239-246 , 1956 .
- (Fr 58) FRIEDMAN, Irving e Smith, Robert. The Deuterium Content of Water in Same Vulcanic Glasser. Geochim. Cosmochim. Acta. , Londres 15: 218-28 , 1958 .
- (Fr 61) FRIEDMAN, Irving e outros. The Deuterium Concentration in Artic Sea Ice. J. Geophys. Res. , Washington , 66 (6): 1.861-4 , junho de 1961 .
- (Fr 64) FRIEDMAN, Irving e outros. The Variation of Deuterium Content of Natural Water in Hydrologic Cycle. Rev. of Geophys. , Washington , 2 (1): 1-224 , fevereiro de 1964 .
- (Fr 70) FRIEDMAN, Irving e Smith, G. Deuterium Content of SMOW Cores from Sierra Nevada Area. Science, 169: 467-470 , julho de 1970 .
- (Fr 71) FRIEDMAN, Irving e Redfield, Alfred. A Model of the Hydrology of Lakes of the Lower Grand Coulee. Washington , Water Resour. Res. , 7 (4): 874-898 , agosto de 1971 .
- (Ga 70) GAT, Joel e Carmi, I. Evolucion of the Isotopic Composition of Atmospheric Waters in the Mediterranean Sea Area. J. Geophys. Res. , Washington, 75 (15): 3.030-48 , maio de 1970 .
- (Go 59) GONFIANTINI, Roberto e Picciotto, Edgard. Oxygen Isotope Variations in Antartic SMOW Samples. Nature , Londres , 184 (4.698): 1.557-8 , novembro de 1959 .
- (Go 62) GONFIANTINI, Roberto e outros. Il Rapporto O^{18}/O^{16} Nel L'acqua del Lago di Bracciano e delle Falde a Sud - est del Lago. Notiziario del CENEN, 8 (6): 39-45 , 1962 .

- (Go 65) CONFIA NTINI, Roberto. Effetti Isotopic Neell'Evaporazuone di Acque Salate. Alti Della Soc. Tosc. Sc. Nat., LXXII (4), 1-22, 1965 .
- (Ho 60) HORIBE, Yoshio e Mituko, Kobayakawa. Deuterium Abundance of Natural Waters. Geochim. Cosmochim. Acta, Londres, 20 (4): 273-83, Novembro de 1960 .
- (Ho 68) HORIBE, Yoshio e Ogura, Nobukazu. Deuterium Content as a Parameter of Water Mass in the Ocean. J. Geophys. Res., Washington, 73 (4): 1.239-40, fevereiro de 1968 .
- (L1 66) LLOYD, Ray. Oxygen Isotope Enrichment of Sea Water by Evaporation. Geochim. Cosmochim. Acta, 30: 801-14, 1966 .
- (Lo 63) LORIUS, Claude. Le Deuterium Possibilités d'Applications aux Problèmes de Recherche Concernant la Neige, le Nevé et la Glace Dans l'Antarctic. CNFRA, 8: 102, 1963 .
- (Ma 70) MATSUI, Eiichi. Medida da Variação Natural da Relação D/H em Amostras de água. "Tese Apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo", Dezembro 1970, 1-41 .
- (Mat 67) MATSUO, Sadao e Friedman, Irving. Deuterium Content in Fractionally Collected Rain Water. J. Geophys. Res., Washington, 72 (24): 6.374-6, dezembro de 1967 .
- (Me 63) MERLIVAT, Liliane e outros. Fractionnement Isotopique au Cours de la Distillation de L'eau. J. Chim. Phys. Paris, 60: 56-9, 1963 .
- (Me 70) MERLIVAT, Liliane. Problèmes Lirs à L'étude Quantitative de Bilans de Lacs à L'aide des Concentrations en Deuterium et Oxygen - 18 Dans l'eaux. Rapport CEA Conf. n.º 1.538 .
- (Mi 68) MIYAKE, Yasyo e Matsubaya, Osamu. Isotopic Study on Meteoric Precipitation. Pap. Meteorol. Geophys., 19: 243-66, 1968 .

- (Me 50) MC KINNEY, C e outros. Improvements in Mass Spectrometers for the Measurement of Small Differences in Stopes Abundance Ratios. Rev. of Sc. Inst., 21 (8): , 724-30 , agosto de 1950 .
- (Pi 70) PIMENTEL GOMES, F. - "Os Testes de Significância" In: Curso de Estatística Experimental. Piracicaba, ESALQ (1970) , pp. 29-53 .
- (Re 59) REDFIELD, Alfred e Friedman, Irving. The Distribution of Deuterium in the Artic and Atlantic Oceans. Assoc. d'Oceanog. Union Geod. and Geophys. Intern. Proc. Verbeau 7: 167-8 , 1959 .
- (Ro 54) ROBERTSON, A. J. B. Mass Spectrometry. London , Methuen , 1954 .
- (Sa 70) SALATI, Eneas e outros. Medidas de Concentração de O-18 em Águas de Chuva no Estado de São Paulo. 1.º Simpósio Brasileiro de Radionuclídeos. 1970 .
- (Sa 71) SALATI, Eneas e outros. Estudos Preliminares das Concentrações de O-18 e D em Águas do Nordeste Brasileiro. Publicação do CENA , BC-002 , Novembro de 1971 .
- (Sa 72) SALATI, Eneas. Trabalho em Publicação , 1972 .
- (Zh 65) ZHAVORONKOV, N. e outros. Some Physicalchemical Constantes of Heavy-Oxygen Water. Chem. Abstracts. 3827 , 1956 .