

EIICHI MATSUI

MEDIDA DA VARIAÇÃO NATURAL DA RELAÇÃO
D/H EM AMOSTRAS DE ÁGUA

TESE APRESENTADA À ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"

DEZEMBRO 1970

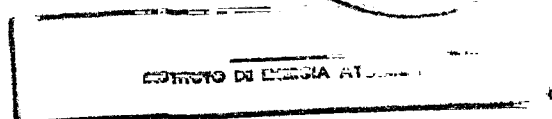
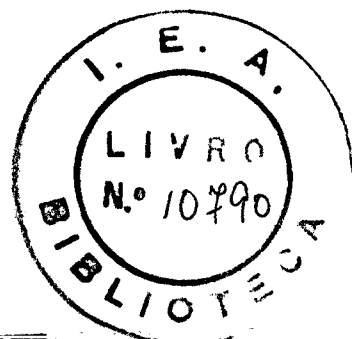
EIICHI MATSUI

Orientador: Sílvio Biumi Herdade

**MEDIDA DA VARIAÇÃO NATURAL DA RELAÇÃO
D/H EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

TESE APRESENTADA À ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"

DEZEMBRO 1970



À minha esposa

As minhas filhas

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

Agradeço ao Dr. Silvio B. Herdade meu orientador neste trabalho, pelas sugestões e discussões.

Expresso minha gratidão ao Professor Dr. Marcello Damy de Souza Santos, a quem devo minha formação científica.

Meus agradecimentos ao Professor Dr. Admar Cervellini, Diretor do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, órgão da Comissão Nacional de Energia Nuclear, por ter colocado à minha disposição todas as facilidades dos laboratórios deste centro, onde este trabalho foi realizado.

Ao Dr. Enéas Salati, o meu profundo reconhecimento pelo apoio decisivo que recebi, durante todo o decorrer dos trabalhos desta tese, e pelas valiosas sugestões e discussões.

Ao Dr. Epaminondas S. B. Ferraz, os meus agradecimentos pelas oportunas sugestões e auxílio na montagem dos arranjos experimentais.

Expresso meus agradecimentos a todos os auxiliares de laboratórios e às secretárias que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

EIICHI MATSUI

R E S U M O

Com a finalidade de se medir as variações naturais de concentração de deutério em amostras de água, por espectrometria de massa, foi construído um sistema de decomposição da água, utilizando urânio metálico como redutor. A bomba Toepler, utilizada inicialmente para transferir o hidrogênio formado para o balão de amostra, foi substituída por um sistema de bombeamento utilizando urânio metálico.

O espectrômetro de massa usado neste trabalho foi o modelo GD-150 da Varian-Mat, desenhado especialmente para a medida da variação da razão D/H.

Foram estudados os vários fatores que poderiam influenciar a precisão da medida, tendo-se obtido um erro padrão de 0,85 ‰.

Como aplicação, foram medidas as variações da concentração de deutério das águas de chuva de algumas regiões do Estado de São Paulo.

S U M M A R Y

For the purpose of measuring the natural variations of Deuterium concentration in water samples by the mass spectrometer, a water decomposition system was built, using uranium metal as reducing agent. The Toepler pump, initially used for transferring the hydrogen gas into a sample tube was replaced by a pumping system utilizing uranium metal.

A Varian-Mat mass spectrometer, model GD-150, especially designed for measurement of the variation of the D/H ratio, was used for this work.

Several factors which might influence the measurement accuracy were studied having been obtained a standard deviation of 0,85 ‰.

As application, the variations of Deuterium concentration in rainwater of some regions of the State of São Paulo were measured. /pp

Í N D I C E

	Página
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO II</u>	
TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS DE HIDROGÊNIO	4
Introdução - Método de Redução do Hidrogênio da Água	4
II.1 - Decomposição da Água pelo Zinco Metálico	5
II.2 - Decomposição da Água pelo Urânio Metálico	8
II.2.1 - Preparação do urânio metálico	8
II.2.2 - Operação do sistema	10
II.2.3 - Sistema de bombeamento de hidrogênio com urânio metálico	11
<u>CAPÍTULO III</u>	
TÉCNICAS DE MEDIDA	14
III.1 - Considerações Gerais	14
III.2 - Instrumento Utilizado	16
III.3 - Amostra Padrão	20
III.4 - Procedimento da Análise e Cálculos	21

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DO SISTEMA DE PREPARAÇÃO E PRECISÃO DA MEDIDA	26
IV.1 - Fracionamento do Processo de Decomposição de Hidreto de Urânio	26
IV.2 - Influência da Quantidade de Água Colocada no Capilar ...	27
IV.3 - Estabilidade do Espectrômetro de massa	28
IV.4 - Efeito Memória	30

CAPÍTULO V

APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA ÁGUAS DE CHUVA DE ALGUMAS REGIÕES DO ESTADO DE SÃO PAULO	32
V.1 - Dados Obtidos	32
V.2 - Relação entre $\delta^{18}O$ e δD nas Águas de Chuva Analisadas	32

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES	39
REFERÊNCIAS	40

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Desde que foi positivada a existência do isótopo de massa 2 do hidrogênio em 1932 (Ur 32) , pesquisas foram intensificadas a fim de verificar possíveis variações da relação D/H na natureza, onde D/H é a razão entre o número de átomos de deutério e o número de átomos de hidrogênio de número de massa 1 .

A composição isotópica de hidrogênio na hidrosfera varia desde aproximadamente 0,0110 átomo % de deutério até 0,0157 átomo % (Cr 61.a). Essa variação pode ser maior na natureza; assim nas amostras lunares trazidas pela Expedição da Apollo 11 , a concentração de deutério varia desde 0,0005 até 0,0066 átomo % (Fr 70.a ; Ep 70) . Como estas variações estão ligadas aos processos que originam as substâncias envolvidas, o conhecimento do teor de deutério em amostras criteriosamente colhidas pode esclarecer alguns problemas, principalmente no campo da hidrologia (Er 65 ; Fr 64 e IAEA 68) .

A determinação da concentração de deutério em amostras de água pode ser feita de vários modos, devido à grande variação das propriedades físico-químicas com a concentração de deutério.

Entre os métodos utilizados podemos citar:

- a - o baseado na variação da densidade com o conteúdo de deutério, que pode alcançar precisão até 0,0002 átomo % para amostras que contenham até 0,03 átomo % de deutério (Ki 51) .
- b - o da variação do índice de refração cuja precisão é de cerca de 0,01 átomo % (Ki 51 ; Cs 34) .
- c - o que utiliza a espectrometria infra-vermelha (Ki 51) para a determinação de deutério em água pesada.

Entretanto, êsses métodos em geral exigem que as amostras sejam bem purificadas e geralmente necessitam de quantidades acima de $0,1 \text{ cm}^3$.

Um dos primeiros trabalhos sôbre determinação do conteúdo de deutério em água, com uso do espectrômetro de massa, foi o de W. Bleakney e A. J. Gould (Bl 33) em 1933. Em seguida as técnicas foram aperfeiçoadas durante o projeto Manhattan (Du 58) alcançando uma precisão melhor do que $0,00002$ átomo % com os trabalhos de Friedman em 1953 (Fr 53) analisando hidrogênio na forma gasosa.

Para estudo de variações naturais do conteúdo de deutério, a utilização de um espectrômetro de massa é de grande importância, pois:

- a - torna essa análise relativamente simples e rápida ;
- b - alcança precisão da ordem de $0,00002$ átomo % ;
- c - a quantidade necessária de amostra de água para análise no espectrômetro de massa é da ordem de 10 mg .

Essa análise no espectrômetro de massa pode ser feita, introduzindo-se a amostra em forma de vapor d'água, obtendo-se os picos correspondentes aos ions $\text{H}_2^{16} \text{O}^+$ e $\text{HD}^{16} \text{O}^+$, ou em forma de gás hidrogênio, pela relação dos picos correspondentes aos ions H_2^+ e HD^+ .

A análise direta do vapor d'água, para determinação do conteúdo de deutério, no espectrômetro de massa, é difícil, devido ao efeito memória causado pela adsorção de moléculas de água nas paredes do sistema de admissão e do tubo analisador, do espectrômetro de massa. Tentativas nêsse sentido foram realizadas por alguns pesquisadores (Th 50 ; Wa 53) e o método foi usado com algum sucesso na análise de amostras de água pesada. Mas o erro analítico foi da ordem de $0,0006$ átomo %, o que é muito alto para o estudo da variação natural. Assim a forma mais conveniente da amostra para essa análise é a de gás hidrogênio.

As finalidades dêste trabalho são:

- 1 - o estabelecimento das técnicas de espectrometria de massa para análise da variação das razões D/H em amostras de água, com base nos métodos que utilizam zinco e urânio metálicos para redução da água ;
- 2 - montagem, baseada nos resultados obtidos, de um laboratório de preparação de amostras que permita fazer determinações das relações D/H com boa precisão, e ao mesmo tempo possibilite a análise de um número relativamente grande de amostras a fim de que problemas hidrológicos, que demandam um estudo de grandes áreas possam ser abordados.
- 3 - estudo das variações das razões D/H em água de chuva em algumas regiões do Estado de São Paulo.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS DE HIDROGÊNIO

Introdução

A escolha de um método de decomposição da água para fins de análise isotópica do hidrogênio, deve ser feita, tendo em mente uma possível ocorrência de fracionamento isotópico nos vários estágios do processo. A eletrólise, por exemplo, não deve ser usada para esse fim, pois embora seja um procedimento simples, o fracionamento é muito grande (Ki 51) ; além disso não sendo possível decompor totalmente a amostra, o gás produzido não reflete a composição isotópica da amostra inicial. O eletrólito residual ficará enriquecido em deutério, e sendo difícil controlar o momento exato de corte da eletrólise, dificilmente se alcançaria reprodutibilidade necessária para os estudos que nos propomos executar.

A decomposição da água deve ser efetuada levando em consideração os seguintes fatos:

- a - evaporação da água provoca fracionamento isotópico ;
- b - as reações químicas provocam em geral fracionamento isotópico.

Quanto ao item a) pode-se anular o efeito do fracionamento de dois modos:

- fazendo com que toda água introduzida no sistema de redução seja evaporada e reduzida.
- colocando um volume de expansão relativamente grande, ~500 cc se a amostra for de ~10 mg de H_2O , entre o ponto de introdução da amostra e o sistema de redução, de forma que toda água introduzida, seja evaporada e o vapor homogeneizado no volume antes de iniciar a redução.

Quanto ao ítem b) devem-se escolher aquelas reações que levem à redução total, não formando nenhum hidreto (Ki 51) .

II.1 - Decomposição da Água pelo Zinco Metálico

Um sistema de decomposição da água construído por nós com base nos métodos indicados por Kirshenbaum (Ki 51) e Horibe (Ho 60) , foi utilizado inicialmente para análise de água pesada com aproximadamente 0,01 átomo % a 10 átomo % de deutério e está mostrado na fig. 1 .

A decomposição da água se realiza, passando vapor de água através do zinco metálico granulado à uma temperatura de 400°C , pela reação

$$\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2 .$$

Método de operação: Inicialmente se realiza vácuo da ordem de 10^{-3} Torr no sistema, abrindo todas as válvulas e aquecendo o forno F a 400°C . A seguir, isola-se A do resto do sistema por meio da válvula (1) , coloca-se aproximadamente 10 mg de água no tubinho A . Coloca-se um "trap" de gelo seco em A . Fecham-se as válvulas 2 e 4 .

Uma vez congelada a água em A , comunica-se A com a bomba de vácuo , abrindo-se as válvulas 1 e 3 , bombeando-se até $p \leq 10^{-3}$ Torr. Comunica-se então A e B através da válvula (1) mudando-se o "trap" de A para B , aquecendo o tubinho A para que toda água de A evapore .

Fecha-se a válvula 3 , abrindo a seguir as válvulas 2 e 4 . Muda-se o "trap" de B para C , aquecendo B . Por meio da bomba Toepler P , recolhe-se em D o hidrogênio formado. O vapor de água que eventualmente passe pelo furo M , é condensado em C pelo "trap" de nitrogênio líquido. Depois de evaporada toda água de B , fecha-se a válvula 2 , muda-se o "trap" de C para B , comunica-se B com 4 através da válvula 1 , aquecendo-se C , recolhendo o hidrogênio formado pela reação do vapor de água condensado em C . Essas operações são alternadas 2 ou 3 vezes até que não condense mais água no tubo em U esfriado pelo "trap" . Recolhe-se praticamente to

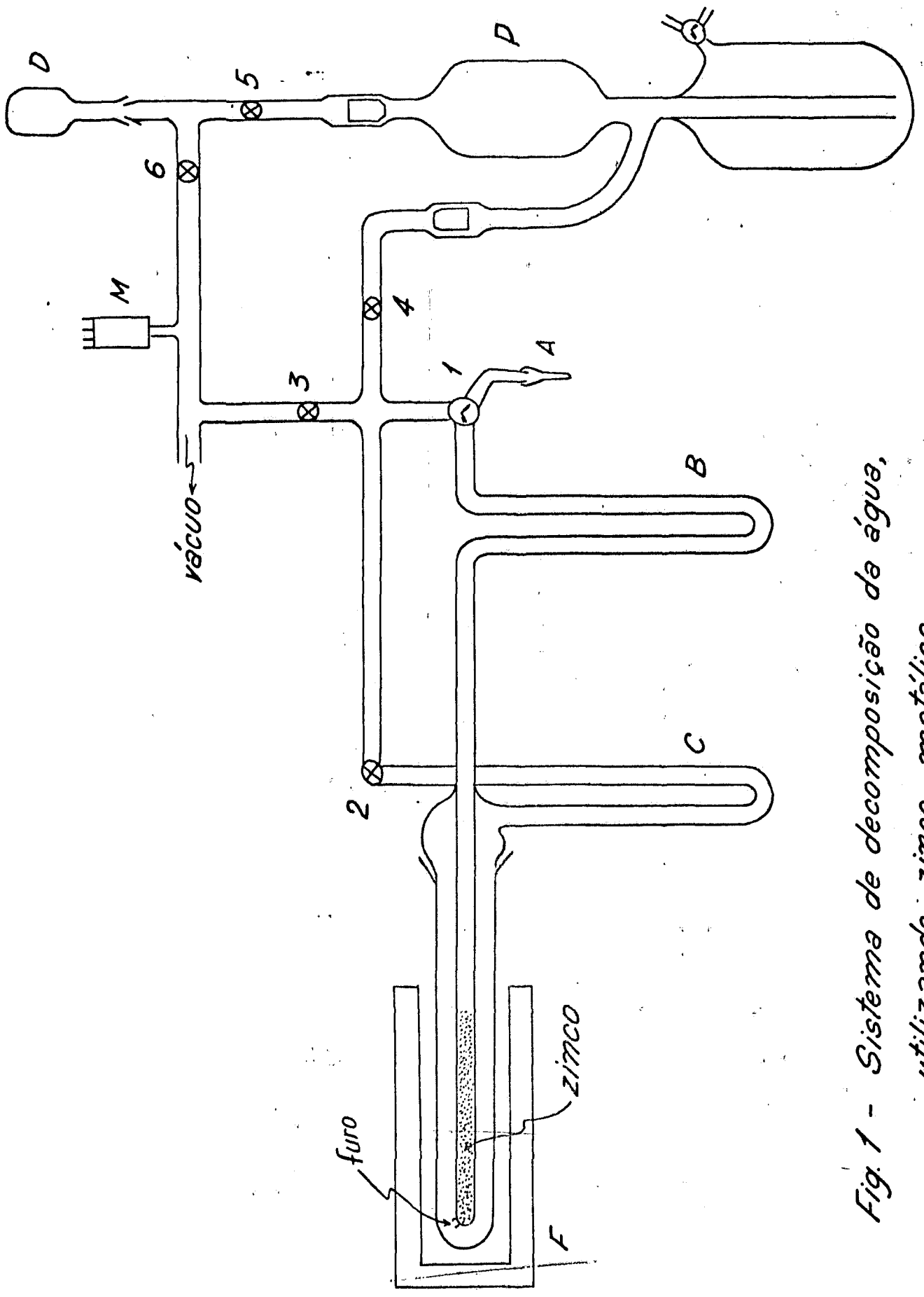


Fig. 1 - Sistema de decomposição da água, utilizando zinco metálico

do o hidrogênio formado em D , por meio da bomba Toepler , fecham-se as válvulas 5 e 6 e o bälão de amostra D é levado ao espectrômetro de massa.

O tempo necessário para preparar uma amostra é de cêrca de 60 minutos. Com carga de aproximadamente 70 gr de zinco granulado (20 mesh) pode-se preparar cêrca de 10 amostras.

Durante essas experiências de preparação de amostras, foi observado que a fração inicial de amostra obtida era sensivelmente empobrecida com relação à fração final. Isto se explica pelo fenômeno de fracionamento isotópico durante a evaporação. As moléculas H_2O se evaporam mais rapidamente que HDO .

Portanto, a transferência de água do tubinho A para o tubo B deve ser total. O recolhimento do hidrogênio formado também deve ser completo. A temperatura do fôrno deve ser mantida em tôrno de 400 a 410°C , sendo que abaixo de 400°C , a reação é muito lenta.

Se a temperatura atingir o ponto de fusão do zinco (419,4°C) , os grânulos de zinco se unem, diminuindo a superfície de reação e por conseguinte, diminuindo a eficiência de reação. Quando o fôrno é aquecido à temperatura de aproximadamente 500°C a velocidade de reação aumenta sensivelmente.

Provavelmente a essa temperatura, a pressão de vapor do zinco , rompe a camada protetora do óxido de zinco formado, e o valor de água, passa a reagir com o vapor de zinco. Entretanto, a essa temperatura o tempo útil da carga de zinco diminue para aproximadamente três horas, pois o zinco se evapora, condensando-se nas partes mais frias do sistema. Êste método mostrou-se satisfatório para análise de água pesada ; no entanto, no estudo de variações naturais, utilizando espectrômetro de maior precisão, mostrou-se inadequado, principalmente quanto à reprodutibilidade.

II.2 - Decomposição da Água pelo Urânio Metálico

O método, em princípio, consiste em passar vapor de água sobre o urânio metálico, aquecido à temperatura de aproximadamente 600°C ou acima. O urânio reage com vapor de água, formando nessa reação óxido de urânio e despreendendo-se hidrogênio. O óxido de urânio formado nesse processo é pulverêneo e se desprende facilmente da parte metálica. O urânio metálico não forma nenhum composto hidratado estável à temperatura acima de 500°C .

Essas propriedades do urânio metálico, fizeram com que esse metal fôsse usado por vários pesquisadores (Ga 68 ; Go 68) em espectrometria de massa, para produzir hidrogênio a partir de amostras de água, a fim de determinar o teor de deutério, especialmente em trabalhos sobre variação natural de deutério.

II.2.1 - Preparação do urânio metálico

O urânio metálico em forma de cavacos de tórno foi quebrado em pedaços de 2 a 3 mm de comprimento e lavado em ácido nítrico. O cavaco de urânio metálico se torna altamente quebradiço à temperatura de nitrogênio líquido.

A quantidade necessária para uma carga é colocada em um "beaker" com ácido nítrico concentrado ; a reação é rápida e em alguns segundos a superfície do metal se torna brilhante. Nesse ponto, despeja-se rapidamente grande quantidade de água.

Deve-se evitar tanto quanto possível, o contacto do metal com o ácido diluído. Após lavar bem com água, seca-se ao natural e coloca-se no tubo de reação. Uma vez em funcionamento o sistema de preparação, deve-se evitar a entrada de ar no tubo de reação. Se acontecer algum acidente e isto ocorrer no tubo de reação com urânio quente, resultados não coerentes são obtidos e deve-se substituir a carga de urânio.

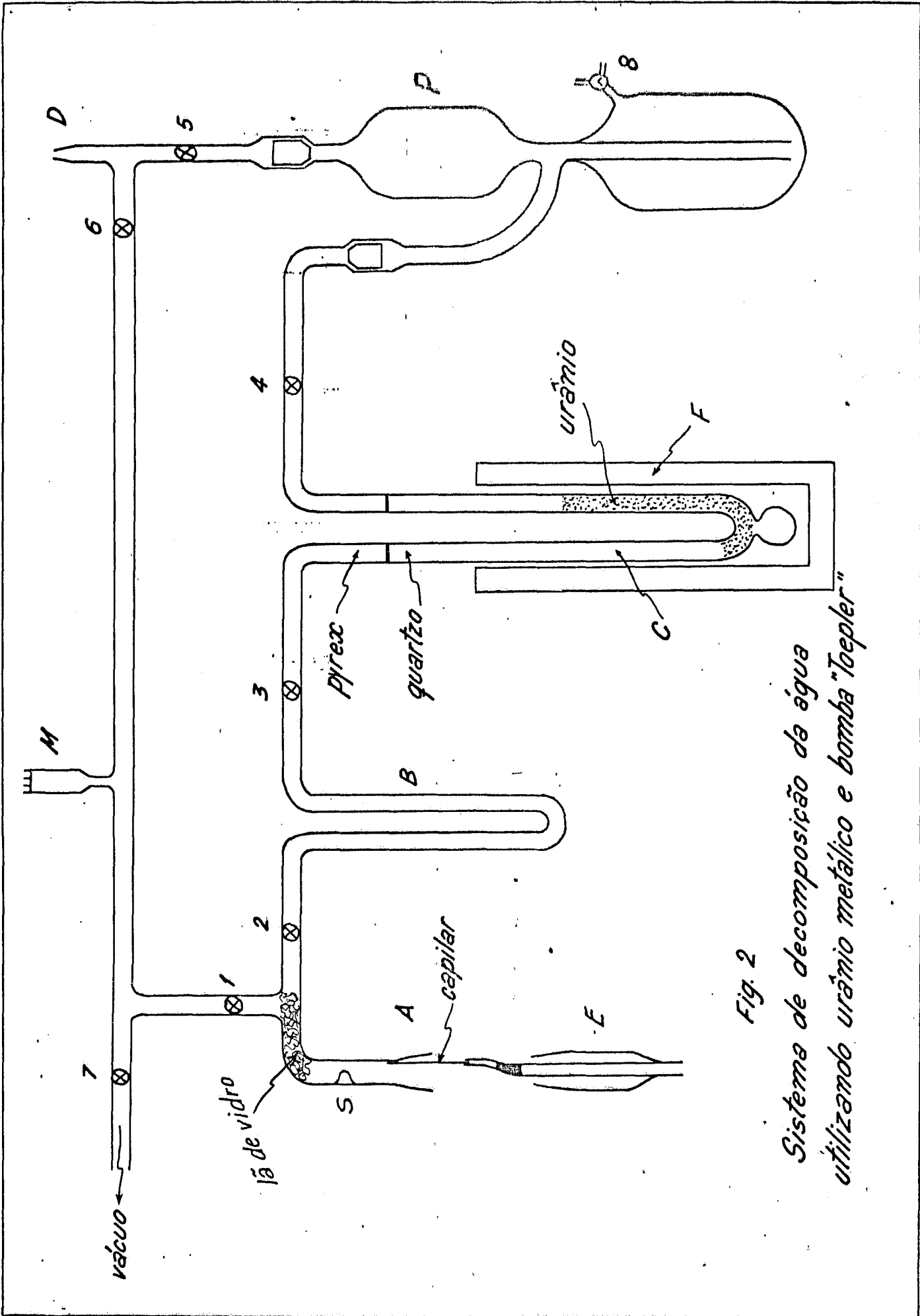


Fig. 2
Sistema de decomposição da água
utilizando urânio metálico e bomba "Toeppler"

II.2.2 - Operação do sistema

O aparelho utilizado está esquematizado na figura 2 . O sistema de vácuo se compõe de bomba mecânica, bomba de difusão e um "trap" de nitrogênio líquido. Inicialmente se faz vácuo da ordem de 10^{-3} torr em todo sistema, colocando-se um balão de amostras em D e abrindo tôdas as torneiras, eleva-se a temperatura do forno F gradualmente, até atingir $(700 \pm 20)^{\circ}\text{C}$. Aciona-se a bomba Toeppler várias vêzes para eliminar vapores e gases eventualmente retidos pelo mercúrio. Quando o medidor estiver indicando uma pressão da ordem de 10^{-3} torr , o aparelho está pronto para o seu funcionamento. Fecham-se as torneiras 1 , 2 , 3 , 4 , 5 e 6 .

A amostra de água é colocada em capilares de vidro e selados nas pontas por meio de chama de maçarico. É possível colocar quantidades pré-determinadas de amostras por meio de pipetas graduadas em 1 μl .

A quantidade necessária depende da sensibilidade do espectrômetro usado. No caso, utilizando o espectrômetro de massa modelo GD-150 da Varian-Mat , 7 μl de água é mais do que suficiente para uma determinação.

Foi verificado que essa quantidade não é crítica para boa reprodutibilidade, como será mostrado na parte de medidas. Durante a preparação do capilar com água, deve-se evitar que a chama toque a ponta aberta do capilar, a fim de que não haja condensação do vapor de água proveniente da combustão, no interior do capilar.

O capilar assim preparado é colocado no dispositivo indicado com E na fig. 2 , e a junta com graxa de alto vácuo é inserida em A . Abre-se a torneira 1 fazendo vácuo, até o medidor Pirani M indicar uma pressão $p \lesssim 10^{-3}$ torr . Fecha-se a torneira 1 e girando o aparelho E em tórno de seu eixo, se quebra o capilar por meio da saliência S .

Abre-se a torneira 2 , colocando-se um "trap" de nitrogênio líquido em B . A água se congela em B . Após aproximadamente 10 minutos, a amostra de água se transfere completamente para B . Neste momento, abre-se

a torneira 1 fazendo vácuo até que a pressão caia abaixo de 10^{-3} torr , com o que se elimina o ar introduzido juntamente com água nas extremidades do capilar. Fecha-se a torneira 2 , abrindo a seguir as torneiras 3 , 4 e 5 . Retira-se o "trap" de B e a água se evapora, reagindo com o urânio no tubo de reação C . Aciona-se a bomba Toepler até que praticamente todo o hidrogênio formado seja recolhido no balão D . Fecham-se as torneiras 5 e 6 e o balão de amostra D é levado ao espectrômetro de massa. O tempo de preparação é de cerca de uma hora por amostra.

II.2.3 - Sistema de bombeamento de hidrogênio com urânio metálico

No decurso desses trabalhos, houve uma grande inovação nesse sistema de preparação.

A bomba Toepler foi substituída por um sistema de bombeamento de hidrogênio, "Bomba de U" , utilizando-se de urânio metálico, (Fr 70.b) . O urânio metálico, à temperatura abaixo de cerca de 80°C , absorve completamente o hidrogênio em poucos minutos formando UH_3 . Aquecendo o UH_3 acima de aproximadamente 500°C , o hidreto se decompõe libertando H_2 .

A fig. 3 mostra o sistema de redução do hidrogênio dotado com a "bomba de U" e uma pequena bomba Toepler manual cuja finalidade está explicada no parágrafo IV . 1 .

A operação se procede do mesmo modo que o sistema anterior, descrito em II.2.2 . Uma vez congelada a água em T , fecham-se as torneiras 2 e 6 , abrem-se 3 e 4 e a torneira 5 se comunicando com a "bomba de U" .

A "bomba de U" é mantida à temperatura ambiente.

Após cerca de 20 minutos a reação se completa, sendo o hidrogênio formado totalmente absorvido pela "bomba de U" , que se pode constatar, fechando-se as torneiras 1 e 7 , abrindo-se a torneira 6 e medindo a pressão residual. A seguir, comunica-se a "bomba de U" com A , através da torneira 5 . Aquece-se a "bomba de U" até $t \gtrsim 650^{\circ}\text{C}$. O hidrogênio formado

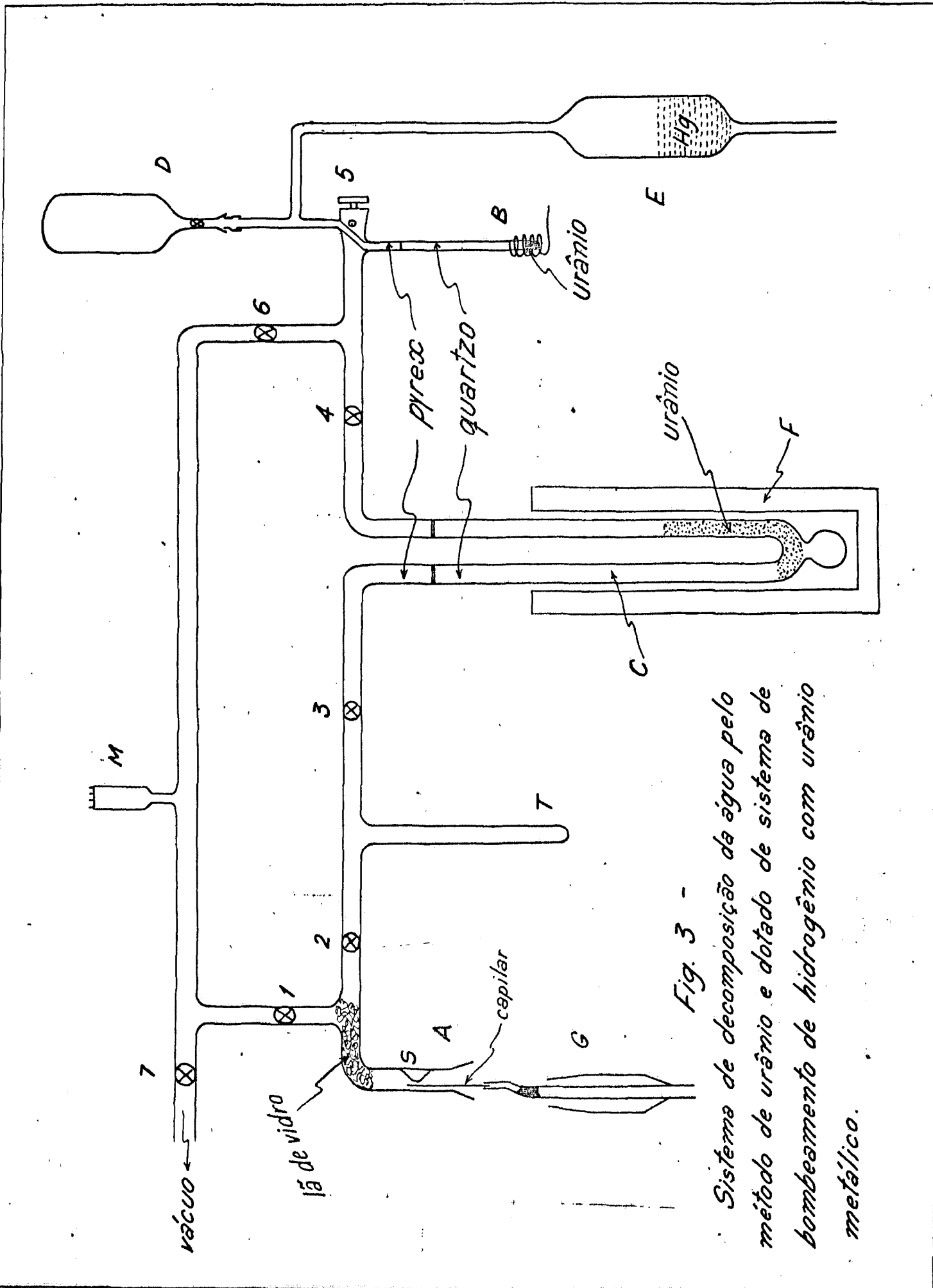


Fig. 3 -

Sistema de decomposição da água pelo método de urânio e dotado de sistema de bombeamento de hidrogênio com urânio metálico.

ocupa o volume de expansão E . Após 5 minutos abre-se a torneira do balão e se fecha a torneira 5 . Eleva-se o nível do mercúrio até o capilar e fecha-se a torneira do balão, o qual é levado ao espectrômetro de massa para análise. O tempo de preparação de uma amostra é de cerca de 35 minutos.

Êsse sistema de bombeamento de hidrogênio, além de simplificar a operação do sistema, apresenta a vantagem de completar a preparação da amostra num tempo menor.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE MEDIDA

III.1 - Considerações Gerais

Quando se introduz na fonte de íons do espectrômetro de massa, hidrogênio contendo deutério, há formação das seguintes espécies iônicas (Ki 51) .

Espécie Iônica	Número de Massa	Dependência com a Pressão p (*)	Intensidade
H ⁺	1	a ₁ p + b ₁ p ²	fraca
H ₂ ⁺	2	a ₂ p	muito forte
D ⁺	2	a ₃ p + b ₃ p ²	muito fraca
H ₃ ⁺	3	b ₄ p ²	fraca
HD ⁺	4	a ₅ p	fraca
D ₂ ⁺	4	a ₆ p	extremamente fraca
H ₂ D ⁺	4	b ₅ p ²	extremamente fraca
HD ₂ ⁺	5	b ₆ p ²	extremamente fraca
D ₃ ⁺	6	b ₇ p ²	extremamente fraca

(*) onde a_i e b_i são constantes relacionadas com a espécie iônica.

Para amostras de hidrogênio com baixa concentração de deutério (D << H) , as espécies iônicas que contribuem de modo apreciável às correntes são: H₂⁺ , H₃⁺ e HD⁺ .

Portanto as espécies H₃⁺ e HD⁺ tendo o mesmo número de massa 3 não são separadas por espectrômetros de massa de baixa resolução. Tendo em vista um defeito de massa de 2,39 · 10⁻³ uam , é necessário um aparelho com

resolução com vale de 10% (*) da ordem de 2400 para separar H_3^+ de HD^+ . Entretanto, para estudo de pequenas variações da razão D/H, essa dificuldade é vencida, uma vez que se conhece a lei de formação das espécies iônicas H_3^+ e HD^+ (Ki 51).

A quantidade de íons H_3^+ formada na fonte de íons é proporcional ao quadrado da pressão do hidrogênio na fonte, sendo a quantidade de íons HD^+ proporcional à pressão.

Portanto temos a relação:

$$I_3 = a'p + b' p^2 \quad (1)$$

para amostras de hidrogênio de baixa concentração de deutério, onde:

I_3 = corrente de íons de número de massa 3

p = pressão total do gás na fonte de íons

a' e b' = constantes.

Como $I_2 = a p$ sendo I_2 a corrente de íons de número de massa 2, com a constante, temos, substituindo p pela expressão

$$p = \frac{I_2}{a} \quad \text{na equação (1) e dividindo por } I_2,$$

$$\frac{I_3}{I_2} = a + b I_2 \quad (2)$$

onde

$$a = \frac{a'}{a} \quad \text{e} \quad b = \frac{b'}{a^2} .$$

(*) A resolução de um espectrômetro de massa, com vale de 10%, é definida pela relação:

$$\left[\frac{M}{\Delta M} \right]_{10\%} = M \cdot \frac{A}{B} ,$$

onde,

M = número de massa para o qual a resolução é medida;

A = distância entre os picos de números de massa M e $M + 1$;

B = largura do pico de massa M a 10% da altura do pico.

Determinando-se os valores das relações $\frac{I_3}{I_2}$, para diferentes valores de I_2 pode-se determinar o valor da constante a que é proporcional à razão $\frac{H D}{H_2}$, e o coeficiente b da formação dos íons H_3^+ . Esses coeficientes a e b dependem do ajuste das lentes eletrostáticas de focalização do feixe de íons. É importante fazer esse ajuste de modo a obter o máximo de sensibilidade do espectrômetro de massa com menor valor possível de b .

A fig. 4 mostra a função $\frac{I_3}{I_2} = a + b I_2$ obtida no espectrômetro usado tendo sido mantido o ajuste durante todo o decorrer das experiências. A contribuição dos íons H_3^+ para o pico 3 é de 12,7% nestas condições de trabalho.

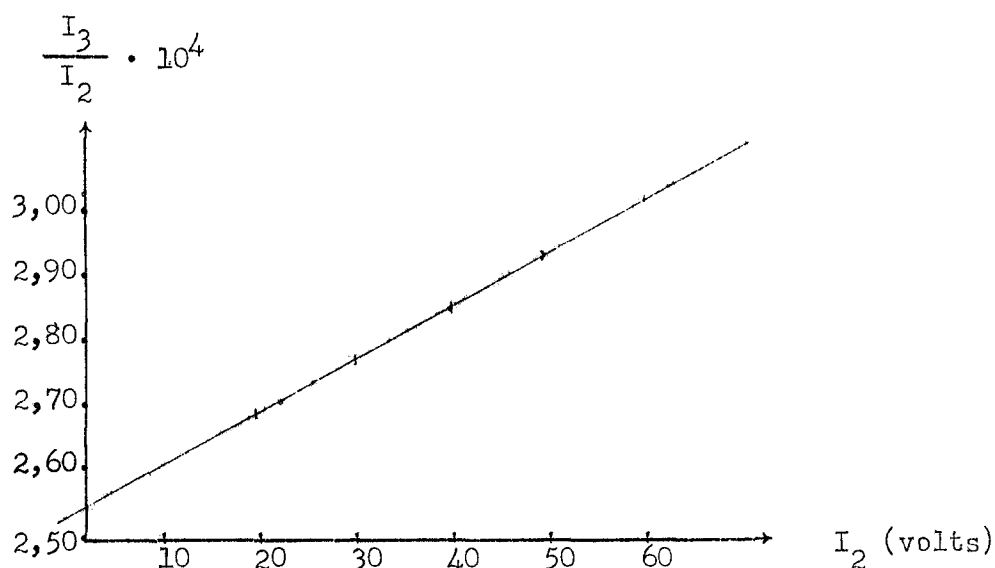


Fig. 4

III.2 - Instrumento Utilizado

O espectrômetro de massa utilizado foi o modelo GD-150, da Varian-Mat desenhado especialmente para determinação da variação natural de deutério. A fonte de íons, o analisador com deflexão de 180° e os coletores estão mostrados esquematicamente na fig. 5.

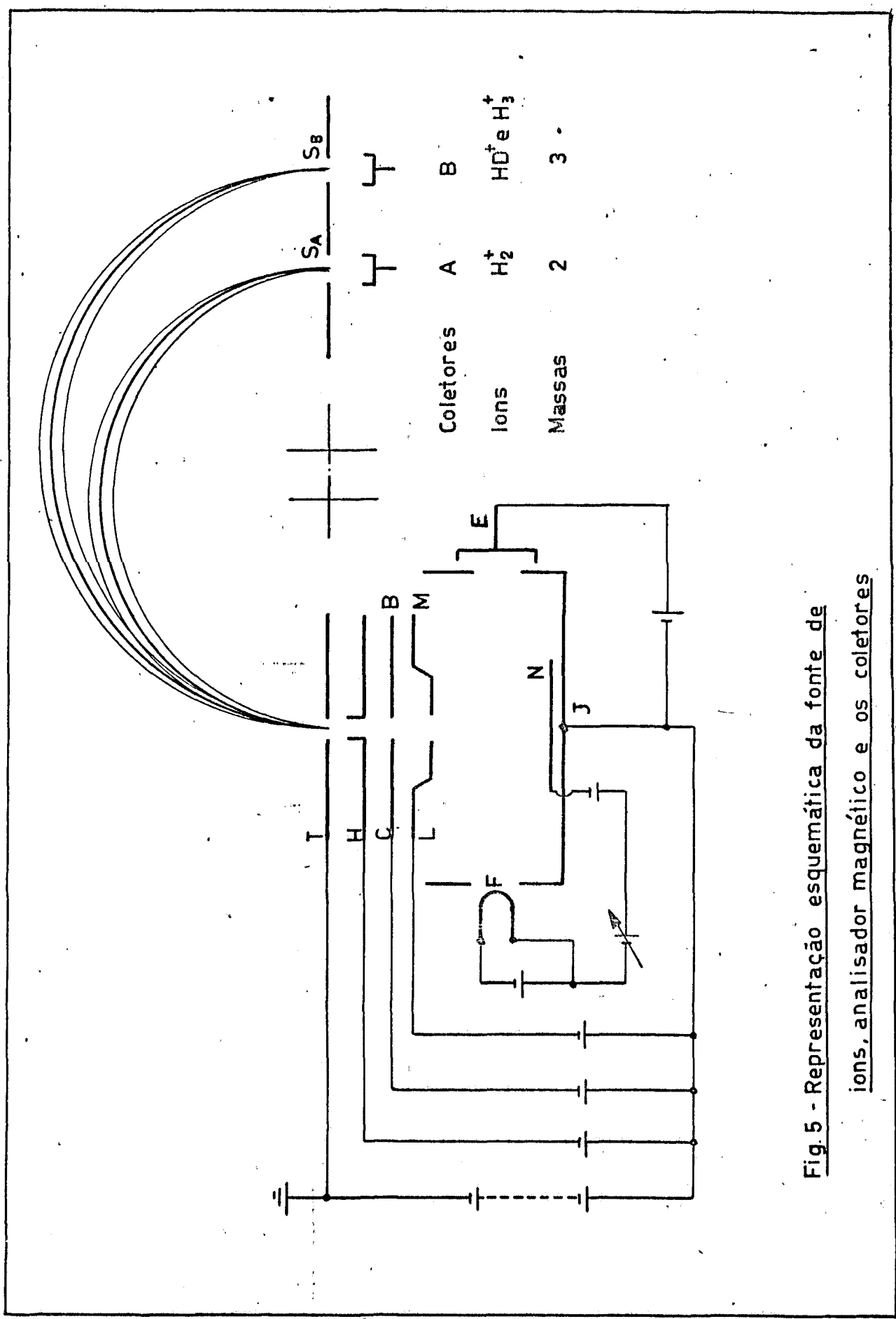


Fig. 5 - Representação esquemática da fonte de ions, analisador magnético e os coletores

A fonte de íons consiste de um filamento F de tungstênio ou de rênio, que emite elétrons, os quais são acelerados pela caixa de ionização J e recolhidos pelo coletor de elétrons E. A energia dos elétrons é variável desde 6 até 105 eV. As moléculas do gás são ionizadas pelo impacto dos elétrons na câmara de ionização. Os íons formados são acelerados e colimados pelas várias placas focalizadoras T, H, C, B, L e M. Ao deixarem a fenda da última placa T, os íons entram no campo magnético uniforme, perpendicularmente à direção deste campo. No campo magnético os íons seguem uma trajetória circular e o raio de curvatura dessa trajetória é uma função da razão m/q , do potencial V e do campo magnético H.

$$\frac{m}{q} = 4,82 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{H^2 r^2}{V}$$

onde:

V = potencial de aceleração dos íons em volts;

H = intensidade do campo magnético em gauss;

m = massa do íon em u.a.m ;

q = carga do íon em termos de número de elétrons;

r = raio da curvatura em cm .

No caso deste instrumento, um campo magnético constante é estabelecido no analisador por meio de um ímã permanente. A focalização dos feixes de íons nas fendas de saída é feita pela variação do potencial V de aceleração dos íons. A geometria do sistema é ajustada de modo que, quando se focaliza os íons de massa 2 na fenda A, os íons de massa 3 caem na fenda B.

O espectrômetro de massa usado possui também dois sistemas de admissão, mostrados esquematicamente na fig. 6. Os volumes dos reservatórios de gás são variáveis (20%) de modo a permitir um controle preciso do fluxo de gás na região da fonte de íons. O fluxo é do tipo viscoso, de modo a diminuir o fracionamento isotópico durante o escoamento do gás do re-

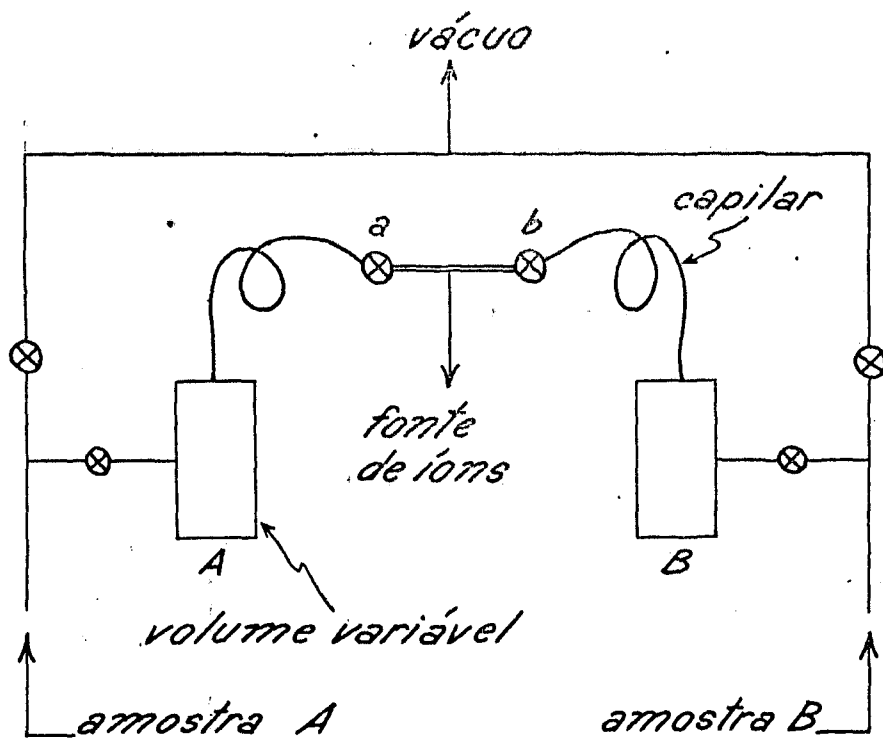


Fig. 6 - esquema do sistema de introdução do espectrômetro de massa. GD-150

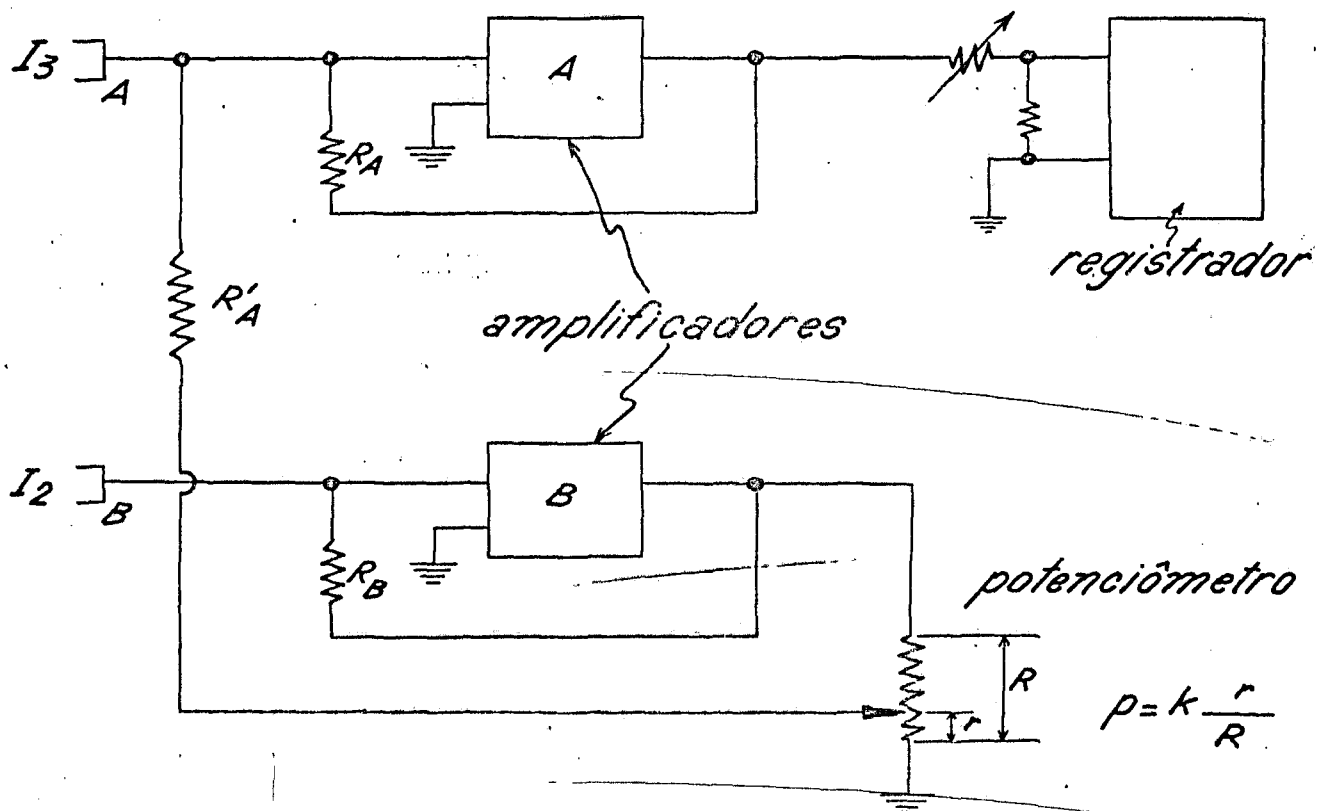


Fig. 7 - circuito de balanceamento para o método nulo

servatório para a fonte de íons. Esse fluxo viscoso é conseguido por meio de capilar cujo diâmetro interno, é muito maior do que o caminho livre médio das moléculas.

A medida da variação da relação D/H é feita pelo método nulo de McKinney e outros (Kn 51) , usando dois amplificadores independentes e um pontenciômetro, de modo que uma fração do sinal amplificado correspondente aos íons mais abundantes (I_2) anule o sinal produzido pelos íons menos abundantes (I_3) , conforme mostra a fig. 7 .

III.3 - Amostra Padrão

Duas referências internacionalmente usadas para essas medidas são os padrões definidos pelo "National Bureau of Standards" e denominados de NBS-1 e NBS-1A . Porém para trabalhos de hidrologia, mostrou-se mais conveniente se utilizar de um padrão que tivesse a composição isotópica tão próxima quanto possível das águas do oceano. Assim em 1961, Craig (Cr 61.b) propôs um novo padrão, denominado SMOW , (Standard Mean Ocean Water) o qual está relacionado com o NBS-1 pelas seguintes relações:

$$D/H \text{ (SMOW)} = 1,050 D/H \text{ (NBS-1)}$$

$$^{18}O/^{16}O \text{ SMOW} = 1,008 ^{18}O/^{16}O \text{ (NBS-1)}$$

O valor da concentração de deutério de uma amostra é expresso em função do desvio da razão D/H' da amostra, em relação ao valor da razão D/H do SMOW , pela expressão:

$$\delta D \text{ (}\text{‰}\text{)} = \frac{(D/H) \text{ amostra} - (D/H) \text{ SMOW}}{(D/H) \text{ SMOW}} \cdot 10^3 \quad (3)$$

Relação semelhante é utilizada para medidas da concentração de ^{18}O :

$$\delta ^{18}O \text{ (}\text{‰}\text{)} = \frac{(^{18}O/^{16}O) \text{ amostra} - (^{18}O/^{16}O) \text{ SMOW}}{(^{18}O/^{16}O) \text{ SMOW}} \cdot 10^3$$

Com esta definição, resulta para NBS-1 e NBS-1A os seguintes valores de δ (Cr 61.b) .

$$\delta D (NBS-1) = - (47,60 \pm 0,5) \text{ } ^\circ/\text{oo}$$

$$\delta \text{ } ^{18}\text{O} (NBS-1) = - (7,94 \pm 0,10) \text{ } ^\circ/\text{oo}$$

$$\delta D (NBS-1A) = - (183,3 \pm 1,8) \text{ } ^\circ/\text{oo}$$

$$\delta \text{ } ^{18}\text{O} (NBS-1A) = - (24,33 \pm 0,12) \text{ } ^\circ/\text{oo} .$$

III.4 - Procedimento da Análise e Cálculos

Para se medir a variação da razão isotópica entre as amostras, coloca-se uma amostra de hidrogênio que servirá de referência em um dos reservatórios de expansão do gás, e a amostra de hidrogênio a ser analisada no outro reservatório, Fig. 6 .

Para calibração, são utilizadas duas amostras padrões, NBS-1 e NBS-1A já definidas no parágrafo III.3 , as quais são também comparadas com a mesma amostra de referência em condições idênticas às amostras em análise. A frequência com que deve ser feita essa calibração depende da estabilidade do espectrômetro utilizado.

No caso do aparelho usado neste trabalho, essa calibração foi feita diariamente, embora a estabilidade fôsse boa, mantendo os valores obtidos para os padrões praticamente constantes no decorrer de vários dias.

Essa calibração é necessária, devido à contribuição dos íons H_3^+ na corrente de íons I_3 . A relação que se obtém pela medida no espectrômetro de massa, não é proporcional à relação $\frac{\text{H D}^+}{\text{H}_2^+}$, mas sim a $\frac{\text{H D}^+ + \text{H}_3^+}{\text{H}_2^+}$.

Se a concentração de deutério é baixa, como no caso das águas naturais, e

se a pressão se mantém constante, tem-se $\frac{\text{H}_3^+}{\text{H}_2^+} = \beta = \text{constante}$, independentemente do teor de deutério na amostra analisada, desde que as condições da fonte de íons não se alterem.

Portanto,

$$\frac{I_3}{I_2} = \beta + 2r \quad (4)$$

onde r é a razão do número de átomos de deutério para o número de átomos de hidrogênio.

$$r = \frac{D}{H}$$

A determinação de δX é feita, introduzindo uma amostra de referência R no volume de expansão A e a amostra a ser analisada X no volume B (fig. 6), e procedendo-se do seguinte modo: abre-se a torneira a , focalizando os íons de massa 2 no coletor B (fig. 7) e os de massa 3 no coletor A ; ajusta-se o potenciômetro até se anular a corrente indicada no registrador, registrando-se êsse ponto por alguns segundos. Obtém-se um gráfico como o trecho a_1 da fig. 8. Seja n_1 a posição do potenciômetro. A seguir, fecha-se a torneira a e abrindo a torneira b ajusta-se o potenciômetro, tentando aproximar ao gráfico anterior. Registra-se êsse ponto e tem-se o gráfico como trecho b_1 . Seja n_2 o novo valor do potenciômetro. Volta-se para amostra A , colocando o potenciômetro na posição n_1 e se registra o trecho a_2 . Após alternar-se dêsse modo 5 a 6 vezes, varia-se o potenciômetro de n_1 a $(n_1 - q)$ com a torneira a aberta e b fechada e se obtém o gráfico como o trecho c da fig. 8. Durante essas medidas a pressão do gás na fonte de íons é mantida constante, controlando o volume variável e usando a corrente I_2 indicada no painel, como monitor.

Terminada a análise, traçam-se as linhas médias em cada trecho $a_1, a_2, \dots, b_1, b_2, \dots, c_1, c_2, \dots$, e os deslocamentos entre as linhas médias $a_i - b_i$ e $a_i - c_i$ são medidos (Fig. 8). Sejam Δ_i e d_i êsses deslocamentos obtidos em milímetros e Δ e d respectivamente as médias desses deslocamentos.

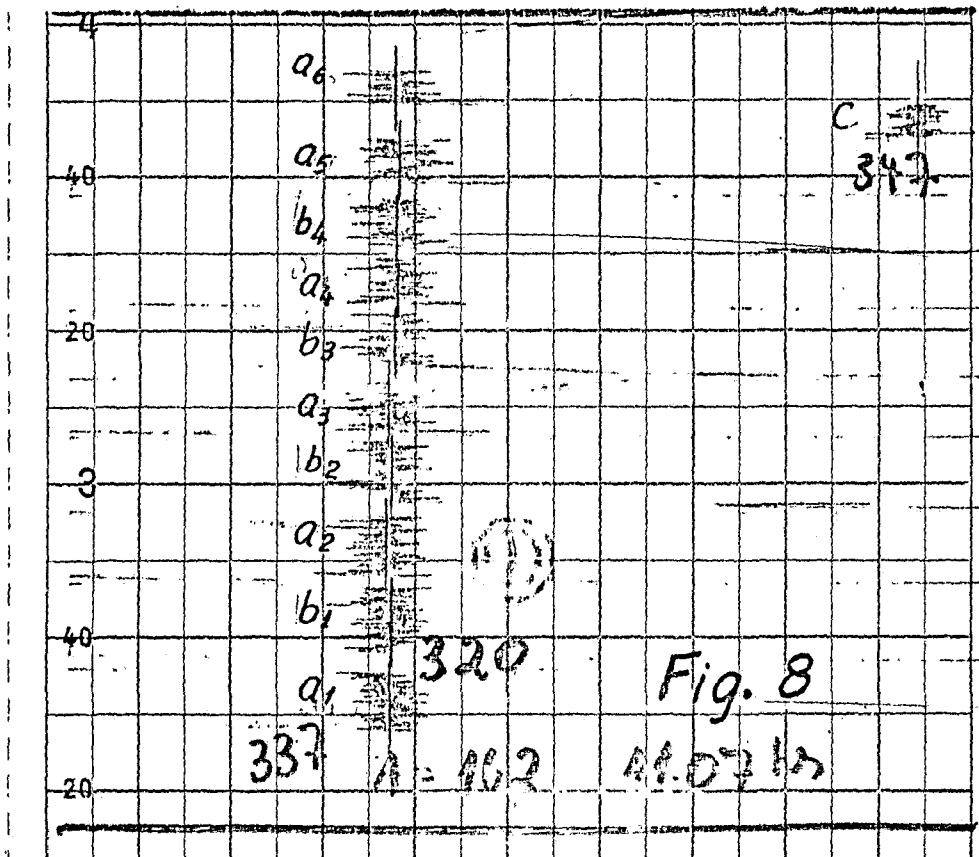


Fig. 8 - Gráfico obtido no espectrômetro de massa pelo método nulo.

Realmente, o que se mede no espectrômetro de massa é a relação $\frac{I_3}{I_2}$, sendo o valor obtido no potenciômetro uma grandeza proporcional àquela relação, ou seja, $n = k \frac{I_3}{I_2}$, onde k é uma constante que depende dos valores das resistências R_A e R'_A (Fig. 7).

$$\text{Façamos } \delta' X = \frac{(I_3/I_2)_X - (I_3/I_2)_R}{(I_3/I_2)_R} \cdot 10^3 \quad (5)$$

sendo $(I_3/I_2) = n/k$, pode-se também escrever

$$\delta' X = \frac{n_X - n_R}{n_R} \cdot 10^3$$

Se o deslocamento médio Δ for igual a zero, tem-se:

$$n_X = n'_X$$

Se esse deslocamento for diferente de zero, deve-se proceder a um ajuste no valor do potenciômetro, através do deslocamento d , obtido para uma variação no potenciômetro, de um valor q . Chamando-se de s o valor desta correção, tem-se:

$$s = q \cdot \frac{\Delta}{d}$$

Portanto, o valor do potenciômetro para que as linhas médias dos trechos a_i e b_i coincidissem será

$$n_X = n'_X + s$$

Análises e cálculos como os indicados acima são efetuados também para os padrões NBS-1 e NBS-1A, obtendo-se os valores de $\delta' P_1$ e $\delta' P_2$, respectivamente, onde:

$$\delta' P_1 = \frac{(I_3/I_2)_{P_1} - (I_3/I_2)_R}{(I_3/I_2)_R} \cdot 10^3 \quad (6)$$

$$\delta' P_2 = \frac{(I_3/I_2)_{P_2} - (I_3/I_2)_R}{(I_3/I_2)_R} \cdot 10^3 \quad (7)$$

Poranto, o que se determina diretamente no espectrômetro de massa são os valores de $\delta' X$ da amostra, $\delta' P_1$ do padrão NBS-1 e $\delta' P_2$ do NBS-1A.

Combinando-se as expressões (4), (5), (6) e (7), pode-se obter:

$$\frac{\delta X - \delta P_1}{\delta' X - \delta' P_1} = \frac{\delta P_1 - \delta P_2}{\delta' P_1 - \delta' P_2} \cdot$$

Ou ainda,

$$\delta X = \delta P_1 + \frac{\delta P_1 - \delta P_2}{\delta' P_1 - \delta' P_2} \cdot (\delta' X - \delta' P_1) \quad (8)$$

Como os valores de δP_1 e δP_2 são conhecidos, pode-se calcular δX .

A amostra de referência utilizada para determinação dos valores de δ' , em princípio, é uma amostra arbitrária, embora a concentração de deutério desta deva ser a mais próxima possível, da concentração de deutério das amostras a serem analisadas, a fim de se diminuir o erro. O hidrogênio comercial não é recomendável para essa finalidade, pois a concentração de deutério em geral é muito baixa, sendo da ordem de $\delta D \approx -500$ ‰, enquanto que a maior parte das amostras estão na faixa de 0 a -150 ‰, embora se encontrem amostras com empobrecimento em deutério até -300 ‰ ou um enriquecimento de até $+50$ ‰ (Cr 61.a).

Usou-se como referência, hidrogênio preparado pela decomposição da água destilada do laboratório pelo método descrito em II.5. O teor de deutério foi da ordem de $\delta D = -45$ ‰.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DO SISTEMA DE PREPARAÇÃO E PRECISÃO DA MEDIDA

Desde que os resultados obtidos no espectrômetro de massa são valores relativos a uma referência arbitrária e posteriormente são calibrados contra padrões conhecidos, o aspecto mais importante da análise é a boa reprodutibilidade dos resultados.

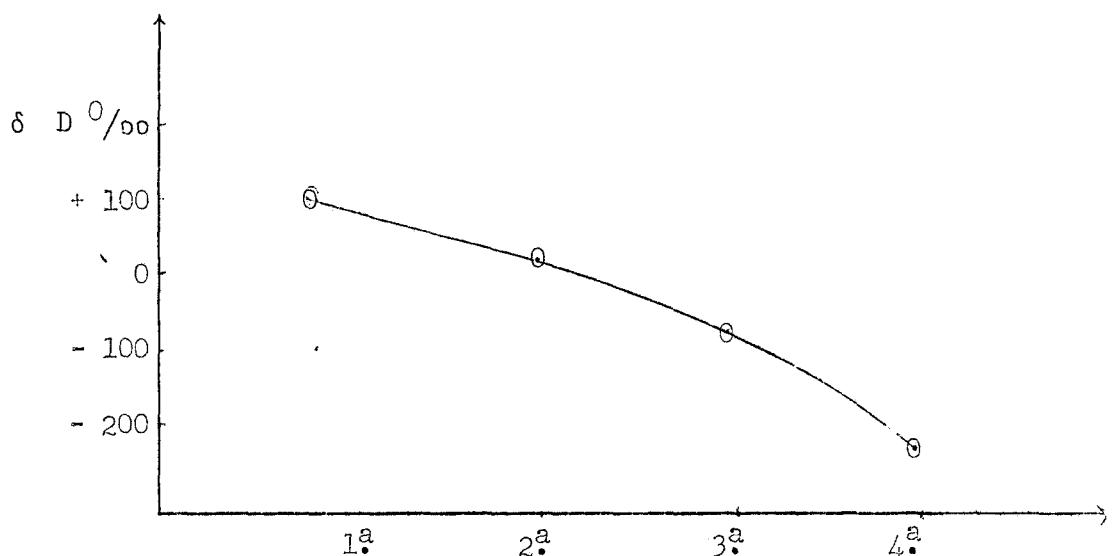
IV.1 - Fracionamento no Processo de Decomposição do Hidreto de Urânio UH_3

Durante as pesquisas dos vários fatores que poderiam influenciar os resultados, foi notada no processo de decomposição do hidreto de urânio, uma possível fonte de fracionamento isotópico.

Para examinar melhor essa possibilidade, foi preparada amostra de hidrogênio introduzindo 20 mg de água. Toda água foi decomposta, e o hidrogênio formado foi absorvido pela "bomba de U" como no procedimento indicado na preparação de amostra, na seção II.2. A seguir, a "bomba de U" foi comunicada com o balão e o gás expandido no balão de amostra, aquecendo a "bomba de U", a fim de misturar bem o gás. Esse processo de absorção foi repetido por duas vezes e no final o hidrogênio foi re-absorvido pela "bomba de U". Esta foi a seguir aquecida lentamente. Quando a pressão do gás atingiu o valor necessário para uma análise no espectrômetro de massa, a torneira do balão de amostra foi fechada e a "bomba de U" esfriada de modo que o gás abaixo da torneira do balão fosse reabsorvido; o balão de amostra foi substituído por um segundo balão e a operação foi repetida até recolher a última fração.

Os resultados dessa experiência são mostrados no quadro seguinte:

Fração	D ‰
1. ^a	+ 106,3 ± 2
2. ^a	+ 31,4 ± 2
3. ^a	- 67,9 ± 2
4. ^a	- 216,3 ± 2



Como se pode verificar, as frações iniciais são acentuadamente mais ricas em deutério do que as frações finais.

Devido a êsse fenômeno, foi colocada uma pequena bomba Toepler manual, para misturar o gás antes de se expandir no balão, como está indicado na Fig. 3 , secção II.2.3 . Essa mistura é efetuada expandindo o gás no volume E antes de expandir no balão de amostra.

IV.2 - Influência da Quantidade de Água Colocada no Capilar

Na preparação do capilar, não é muito fácil controlar com precisão a quantidade de água colocada com o método indicado em II.2.2. Normalmente a variação da quantidade de água de um capilar a outro pode ser controlada dentro de uma variação de 0,5 mg .

Foram preparados capilares contendo 7 , 8 , 9 e 10 mg da mesma amostra de água e foi medida a variação do conteúdo de deutério com respeito a uma referência arbitrária. Os resultados se encontram na Tabela I .

TABELA I

Quantidade de água no capilar em mg.	δD ‰	Médias δD ‰
7	- 43,7	- 43,5
7	- 43,3	
8	- 43,6	- 44,0
8	- 44,4	
9	- 43,1	- 42,8
9	- 42,5	
10	- 44,1	- 43,2
10	- 42,2	

Pelos resultados obtidos na Tabela I , pode-se concluir que a quantidade de água no capilar, dentro de um limite de variação relativamente grande, não influi sobre o resultado. O método de preparação das amostras de água em capilares descrito em II.2.2 pode-se, pois ser usado com toda segurança.

IV.3 - Estabilidade do Espectrômetro de Massa

Com a finalidade de testar a reprodutibilidade do espectrômetro de massa, o mesmo gás contido em um balão de amostra foi analisado com espa

go de 25 a 40 minutos entre as análises. Os resultados estão na Tabela II .

TABELA II

Preparação	δD ‰
1	- 8,0
2	- 8,2
3	- 7,7
4	- 7,8
5	- 7,8
6	- 7,1
7	- 7,1
8	- 8,2
9	- 7,0
10	- 7,2
Média	- 7,6

$\sigma = 0,47$

onde

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\delta D_i - \delta D)^2}{n - 1}}$$

O teste de reprodutibilidade do sistema de preparação e a determinação do erro analítico total foram feitas preparando-se 10 capilares contendo todos a mesma amostra (água destilada do laboratório). A decomposição da água foi feita no sistema descrito em II.2 .

Cada preparação levou 35 minutos e as amostras foram analisadas no espectrômetro de massa imediatamente após sua preparação.

A Tabela III mostra os resultados obtidos com relação à referência arbitrária.

TABELA III

Preparação	δD ‰
1	- 41,3
2	- 41,1
3	- 42,8
4	- 41,5
5	- 44,0
6	- 41,4
7	- 42,1
8	- 42,0
9	- 42,1
10	- 41,9

$$\sigma = 0,85 \text{ ‰}$$

sendo

$$\sigma = \sqrt{\frac{(\delta D_i - \delta D)^2}{n - 1}}$$

IV.4 - Efeito Memória

A fim de examinar o efeito memória do sistema de preparação, foram preparados dois conjuntos de capilares, a e b, contendo os capilares do conjunto a, água com teor de deutério bem maior do que a água do conjunto b. As amostras foram preparadas em sequência, agrupadas de 3 em 3: $a_1, a_2, a_3; b_1, b_2, b_3; a_1, \dots$

As médias dos resultados obtidos, em δD ‰, estão apresentadas na Tabela IV.

TABELA IV

\bar{a}_1	\bar{a}_2	\bar{a}_3	\bar{b}_1	\bar{b}_2	\bar{b}_3
+ 22,0	+ 25,5	+ 25,4	- 125,1	- 130,1	- 129,6

A mesma experiência foi repetida com duas amostras c e d, com diferença no teor de deutério menor do que na experiência anterior. As médias desses resultados estão na Tabela V.

TABELA V

\bar{c}_1	\bar{c}_2	\bar{c}_3	\bar{d}_1	\bar{d}_2	\bar{d}_3
- 8,2	- 7,7	- 7,4	- 52,4	- 53,3	- 53,0

Pelos resultados mostrados nas Tabelas IV e V, pode-se notar ligeira contaminação da primeira amostra sobre a primeira preparação da segunda amostra. Essa contaminação corresponde a uma mistura aparente de 2,6% da primeira amostra sobre a segunda.

Pode-se ver também que, a segunda preparação da mesma amostra, já não apresenta qualquer indício de contaminação da anterior. Em face desse efeito, toda vez que se têm amostras com teor de deutério muito diferente ($\delta > 40$ ‰), é necessário preparar pelo menos duas amostras iguais e consecutivas, e utilizar os resultados da segunda preparação em diante. Como a contaminação é pequena, na maioria dos casos é possível aproveitar as primeiras preparações, desde que faça as necessárias correções, cujo fator é conhecido.

CAPÍTULO V

APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA ÁGUAS DE CHUVA DE ALGUMAS REGIÕES

DO ESTADO DE SÃO PAULO

V.1 - Dados Obtidos

Foram analisadas as águas de chuva coletadas no período de outubro de 1968 a setembro de 1969, das seguintes cidades: São Paulo, Piracicaba, Pindorama, Cananéia e Ubatuba. As amostras foram coletadas em postos meteorológicos da rede da seção de Climatologia Agrícola do Instituto Agronômico de Campinas. A coleta de água de chuva foi feita nos pluviômetros convencionais daquela rede meteorológica, sendo enviadas para análise, uma alíquota que representa a média ponderada das chuvas de cada mês.

Os valores de δD ‰ obtidos estão nas Tabelas VI (a, b, c, d, e); juntamente com a média mensal da temperatura do ar, precipitação em mm. e $\delta^{18}O$ ‰ relatados por Salati e outros. (Sa 70).

V.2 - Relação entre $\delta^{18}O$ e δD nas Águas de Chuva Analisadas

A Fig. 9 mostra a curva obtida colocando-se nas ordenadas os valores de δD e nas abscissas os respectivos valores de $\delta^{18}O$. Pelo método dos quadrados mínimos, foi obtida a equação

$$\delta D = 8,0 \cdot \delta^{18}O + 15,6$$

e o coeficiente da correlação é de 0,97.

Craig em 1961 (Cr 61), analisando cerca de 400 amostras de águas de rios, lagos e chuvas, sendo 40% dessas coletadas nos Estados Unidos, obteve a relação:

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$$

TABELA VI.a

SÃO PAULO ▲

Outubro de 68 a Setembro de 69

M ê s	t °C	mm	$\delta^{18}O$ ‰	δD ‰
Outubro 68	18,5	90,7	- 4,76	- 25,0
Novembro 68	21,3	68,0	- 5,71	- 37,8
Dezembro 68	21,6	147,9	- 13,39	- 77,2
Janeiro 69	22,9	146,1	- 4,35	- 21,9
Fevereiro 69	22,7	173,7	- 6,30	- 34,7
Março 69	21,8	108,8	- 5,77	- 28,2
Abril 69	18,8	105,4	- 4,29	- 16,8
Maió 69	17,4	36,8	- 4,29	- 15,1
Junho 69	16,7	50,1	-.-	-.-
Julho 69	15,8	11,3	- 3,02	- 6,2
Agosto 69	16,4	34,2	- 1,61	+ 6,4
Setembro 69	18,7	50,6	- 0,53	+ 11,8
Média anual	19,4	85,3	- 6,04	- 31,0

TABELA VI.b

PIRACICABA ①

Outubro de 68 a Setembro de 69

M ê s	t °C	mm	$\delta^{18}O$ ‰	δD ‰
Outubro 68	21,8	121,4	- 5,28	-.-
Novembro 68	23,8	62,8	- 6,98	- 37,5
Dezembro 68	23,6	235,5	- 14,08	- 75,2
Janeiro 69	24,5	126,1	- 8,85	- 28,3
Fevereiro 69	24,8	40,0	- 7,62	- 40,7
Março 69	23,5	173,8	- 5,58	- 24,5
Abril 69	20,1	53,1	- 5,34	- 27,6
Mai o 69	18,2	36,6	- 3,00	- 5,8
Junho 69	17,5	30,0	- 6,01	- 31,8
Julho 69	16,9	15,5	- 3,50	- 20,6
Agôsto 69	18,8	31,1	- 1,73	+ 11,5
Setembro 69	17,5	30,0	- 0,73	+ 8,9
Média anual	20,9	79,7	- 7,83	- 38,2

TABELA VI.cPINDORAMA Δ

Outubro de 68 a Setembro de 69

M ê s	t °C	mm	$\delta^{18}O$ ‰	δD ‰
Outubro 68	23,7	121,8	- 6,37	- 3,3
Novembro 68	25,1	91,9	- 7,63	- 51,7
Dezembro 68	24,2	144,7	- 10,22	-.-
Janeiro 69	25,2	74,8	- 5,26	- 27,0
Fevereiro 69	25,3	184,7	- 6,05	- 35,2
Março 69	24,7	93,6	- 3,90	- 17,9
Abril 69	22,1	80,9	- 4,65	- 18,7
Mai 69	20,8	10,8	- 5,34	- 27,2
Junho 69	19,7	24,7	- 2,82	- 0,2
Julho 69	19,7	6,7	- 3,97	- 13,3
Agosto 69	22,2	5,2	+ 0,51	- 0,8
Setembro 69	24,8	29,6	+ 0,87	+ 19,3
Média anual	23,1	72,5	- 5,33	- 23,0

TABELA VI.d

CANANÉIA 0

Outubro de 68 a Setembro de 69

M ê s	t °C	mm	$\delta^{18}O$ ‰	δD ‰
Outubro 68	19,9	200,0	-.-	-.-
Novembro 68	22,9	91,7	- 3,67	-.-
Dezembro 68	23,4	329,9	- 4,31	- 23,9
Janeiro 69	25,0	172,4	- 4,13	- 20,4
Fevereiro 69	25,4	299,4	- 3,98	- 1,7
Março 69	24,4	227,2	- 3,23	- 4,7
Abril 69	21,8	248,0	- 2,47	- 1,0
Maió 69	20,3	192,0	-.-	-.-
Junho 69	18,6	323,0	- 4,24	- 20,6
Julho 69	17,6	81,4	- 1,68	+ 2,4
Agosto 69	17,6	26,2	- 1,79	+ 2,9
Setembro 69	19,1	63,4	+ 0,35	+ 3,4
Média anual	21,3	187,9	- 3,51	- 11,0

$\delta D \text{ ‰}$

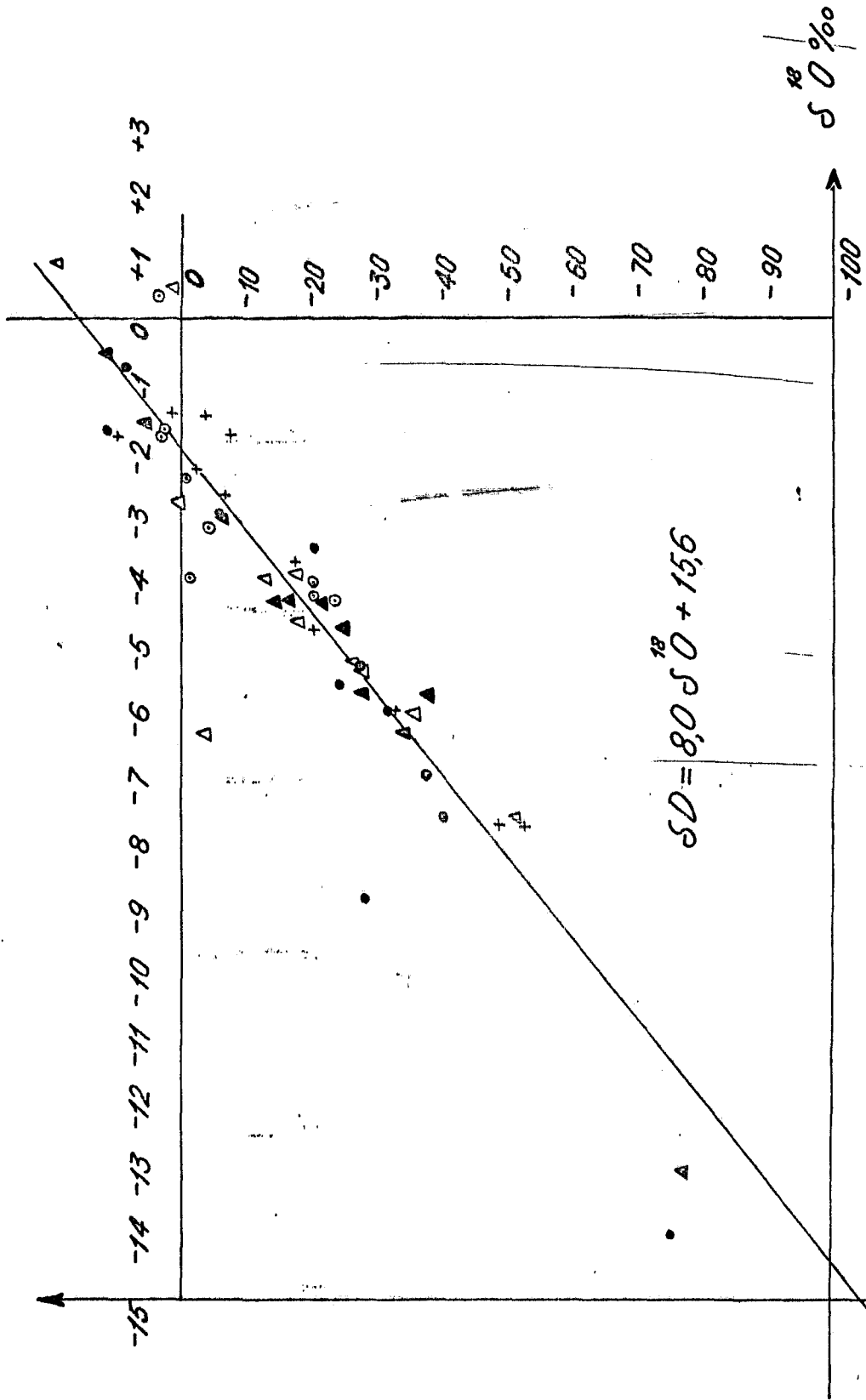


Fig. 9-Relação entre $\delta^{18}O$ e δD nas águas de chuva do Estado de S. Paulo

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

O método de preparo de amostras de hidrogênio a partir de água, usando urânio metálico como redutor, é melhor que o do zinco metálico, havendo melhor reprodutibilidade.

O emprêgo do sistema de bombeamento do hidrogênio, por meio de urânio metálico, resultou numa grande simplificação do sistema e na operação dêste. Convém lembrar que, no processo de decomposição do hidreto de urânio, há fracionamento isotópico, libertando preferencialmente o deutério.

O sistema, montado e melhorado durante a realização dêste trabalho, utilizando urânio metálico como redutor e o sistema de bombeamento com urânio metálico, apresentou um erro experimental da ordem de 1,7 ‰ (2 σ), incluindo todos os fatores. Este erro inclui também o erro de medida no espectrômetro de massa que é de 0,94 ‰ (2 σ).

É conveniente preparar pelo menos duas amostras iguais consecutivamente num mesmo sistema, a fim de se evitar o erro pelo efeito memória.

Para regiões situadas no Estado de São Paulo, encontrou-se a seguinte correlação entre ^{18}O e D.

$$\delta D = 8,0 \cdot \delta ^{18}\text{O} + 15,6 \quad .$$

REFERÊNCIAS

- (Bl 33) - W. Bleakney and A. J. Gould
Physical Review 44 (1933) 265
- (Cr 61.a) - H. Craig
Science, 133 (1961) 1702
- (Cr 61.b) - H. Craig
Science, 133 (1961) 1833
- (Cs 34) - R. H. Crist. , G. M. Murphy and H. C. Urey
Journal of Chemical Physics 2 (1934) 112
- (Du 58) - H. E. Duckworth
Mass Spectrometry (1958) Cambridge
- (Ep 70) - S. Epstein and H. P. Taylor Jr.
Science 167 (1970) 533
- (Er 65) - E. Erikson
Tellus XVII, 4 (1965) 498
- (Fr 53) - I. Friedman
Geochimica et Cosmochimica Acta 4 (1953) 89
- (Fr 64) - I. Friedman, A. C. Redfield, B. Schoen, and J. Harris
Reviews of Geophysics 2 (1964) 177
- (Fr 70.a) - I. Friedman, J. R. O'Neil, L. H. Adami, J. D. Gleason, and
K. Hardcastle
Science 167 (1970) 538
- (Fr 70.b) - I. Friedman and K. Hardcastle
Geochimica et Cosmochimica Acta 34 (1970) 125

- (Ga 68) - J. Gat - The weizmann Institute of Science
Comunicação pessoal ao Dr. E. Salati (1968)
- (Go 68) - R. Gonfiantini - Laboratório Geologia Nucleare
Comunicação pessoal ao Professor Dr. A. Cervellini (1968)
- (IAEA 68) - International Atomic Energy Agency
Technical Reports Series No. 91 (1968)
Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology
- (Ho 60) - Y. Horibe and M. Kobayakawa
Geochimica et Cosmochimica Acta 34 (1960) 125
- (Ki 51) - I. Kirshenbaun
Physical Properties and Analysis of Heavy water (1951)
McGraw-Hill , N. Y.
- (Kn 50) - C.R. McKinney, J. M. McCrea, S. Epstein, H. A. Allen, and
H. C. Urey
Rev. Sci. Instruments 21 (1950) 724
- (Sa 70) - E. Salati, A. Cervellini e H. Godoy
Medidas de concentração de ^{18}O em águas de chuva no Estado
de São Paulo , trabalho apresentado no I.º Simpósio Brasilei-
ro de Radioisótopos (1970)
- (Th 50) - B. W. Thomaz
Analytical Chemistry 22 (1950) 1476
- (Ur 32) - H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy
Physical Review 40 (1932) 1
- (Wa 53) - H. W. Washburn, C. E. Berry and L. G. Hall
Analytical Chemistry 25 (1953) 130

