

A COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DAS PRECIPITAÇÕES DO
BRASIL: MODELOS ISOTÉRMICOS E A INFLUÊNCIA DA
EVAPOTRANSPIRAÇÃO NA BACIA AMAZÔNICA.

ATTILIO DALL'OLIO

Orientador: ENEAS SALATI

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Novembro 1976

Aos meus pais, Anna e Giuseppe,

À minha esposa, Mariuccia,

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. *ENEAS SALATI*, pela orientação e pela inestimável amizade;
- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), na pessoa do seu diretor Prof. Dr. *ADMAR CERVELLINI*, pelas condições de trabalho oferecidas;
- À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela bolsa concedida;
- À FAPESP, pelo apoio fornecido através do processo Física 73/479;
- À Universidade Federal de Pernambuco (UFPe), por ter concedido a oportunidade para a realização deste trabalho;
- Ao Centro de Energia Nuclear (CEN) da UFPe, na pessoa do seu diretor Prof. Dr. *ARÃO HOROWITZ*, pelo estímulo e constante apoio;
- Ao Centro Técnico Aeroespacial, na pessoa do Capitão *CARLOMAN TATAGIBA DE AZEVEDO*, pela colaboração na coleta das amostras de água de chuva da Bacia Amazônica;
- Ao colega *JOSÉ MARQUES* pelo fornecimento de dados e informações utilizadas no presente trabalho;
- Aos colegas da Divisão de Ciências Ambientais do CENA, pelos

contínuos e proveitosos intercambios de idéias ;

- A todo o pessoal da Divisão de Ciências Ambientais do CENA, pelo apoio e pelo aprazível clima de camaradagem que sabem manter nos laboratórios;
- À datilógrafa *Sônia Novaes Rasesa* e Srs. *Benedito Hercularo Davanzo* e *Luiz Cesar Zambello*, pela composição gráfica deste trabalho;
- À todos aqueles, enfim, que com sua amizade e compreensão contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

ÍNDICE

	página
1. RESUMO	01
2. INTRODUÇÃO	02
3. REVISÃO DE LITERATURA	03
3.1. O conceito de isótopos	03
3.2. O comportamento físico-químico dos isótopos: considerações gerais	08
3.3. O fracionamento isotópico na natureza: evidências experimentais	11
3.4. Definições e símbolos	13
3.4.1. Abundância ou concentração isotópica	14
3.4.2. Razão isotópica	14
3.4.3. Fator de fracionamento	14
3.4.4. Enriquecimento relativo	15
3.4.5. Concentrações versus razões isotópicas	16
3.5. Padrões internacionais	19
3.6. A descoberta dos isótopos de Oxigênio	25
3.7. A descoberta dos isótopos de Hidrogênio	26
3.8. A composição isotópica da água	28
3.9. As propriedades físico-químicas das espécies isotópicas $H_2^{16}O$, $HO^{16}O$ e $H_2^{18}O$	31
3.10. O fator de fracionamento isotópico e as transições de fase.	35

3.11. A composição isotópica das águas naturais	39
3.11.1. Generalidades	39
3.11.2. As águas naturais do Brasil	48
4. ALGUNS MODELOS TEÓRICOS	52
4.1. O fracionamento isotópico num sistema fechado	52
4.2. A influência das variações de massa	65
4.3. O fracionamento isotópico num sistema aberto: o modelo de Rayleigh	78
5. MATERIAL E MÉTODOS	89
5.1. A amostragem da IAEA	91
5.2. A amostragem na Bacia Amazônica	99
5.3. Outros dados utilizados	101
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
6.1. A distribuição dos enriquecimentos isotópicos	112
6.2. A relação $\delta_D = f(\delta_{18})$	125
6.3. A influência da evapotranspiração na Bacia Amazônica .	133
7. CONCLUSÕES	152
8. SUMMARY	156
9. LITERATURA CITADA	157
APÊNDICE 1	165
APÊNDICE 2	178

1. RESUMO

O fracionamento isotópico da água, durante processos isotérmicos quaseestáticos é analisado teoricamente em detalhe, tanto para sistemas fechados, como para sistemas abertos.

Os resultados teóricos são utilizados para interpretar a distribuição dos enriquecimentos isotópicos das precipitações de 11 cidades do Brasil, que pertencem à rede internacional de coleta da Agência Internacional de Energia Atômica. A análise demonstra que os dados experimentais são consistentes com os modelos apresentados, não sendo necessário recorrer a hipotéticos processos de não-equilíbrio.

Um estudo mais detalhado da distribuição dos enriquecimentos isotópicos ao longo da Bacia Amazônica conduz ao desenvolvimento de um modelo para o ciclo meteorológico regional, em que é evidenciada a apreciável contribuição da evapotranspiração ao regime pluviométrico da bacia.

2. INTRODUÇÃO

A importância da qual se revestem as pesquisas que procuram definir os processos físico-químicos naturais, aos quais está sujeita a água ao longo do ciclo hidrometeorológico, decorre da constatação de que a distribuição e a disponibilidade da água representam dois fatores dos mais relevantes, muitas vezes até limitantes, para o desenvolvimento socio-bio-econômico de uma região.

A determinação sistemática das concentrações relativas das várias espécies isotópicas da molécula de água e o estudo das correspondentes distribuições espaço-temporais constituem instrumentos de elevada potencialidade para a elaboração e a verificação de modelos interpretativos dos processos que regem o movimento e distribuição local e regional das massas de água.

Os resultados obtidos pela análise isotópica podem complementar eficientemente as determinações hidrometeorológicas convencionais,

desde que sejam preenchidas certas condições básicas.

A mais importante de tais condições é a realização preliminar de um amplo e geral apanhado da composição isotópica das águas naturais nas regiões de interesse; a partir do conjunto de informações assim obtidas, poderão ser delimitadas as áreas de maior potencialidade para a metodologia isotópica e definida por cada uma delas a densidade espaço-temporal e o tipo das amostragens a serem realizadas quando estudos locais, mais detalhados e profundos, resultarem necessários.

Ao mesmo tempo devem, quando possível, ser elaborados modelos físico-matemáticos que sintetizem as características essenciais dos dados obtidos e as correlacionem com os parâmetros mais significativos do problema a ser estudado. Neste contexto, é importante salientar que existe a tendência, por parte de pesquisadores dedicados às ciências ambientais, a deixar-se envolver pela complexidade dos fenômenos naturais e a procurar, portanto, desenvolver modelos de análoga complexidade, subestimando as potencialidades de modelos mais simples. Essa tendência é incoerente com o próprio método científico, que, desde Bacon e Galileu, baseia-se na simplificação sistemática das observações, tanto à nível fenomenológico, como conceitual.

No presente trabalho serão analisados os mais simples modelos capazes de descrever o fracionamento isotópico da água durante processos de evaporação e condensação; as inferências deles deduzíveis serão comparadas com a distribuição experimental das composições isotópicas das precipitações no Brasil. Pretende-se verificar o alcance interpretativo desses modelos e demonstrar que é mais amplo daquele que lhes é usualmente atribuído.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. O conceito de isótopo

O conceito de isótopo foi formulado com precisão pela primeira vez por *W.CROOKES (1886)* durante palestra inaugural da Reunião da Seção de Química da British Association em Birmingham. Nesta ocasião Crookes afirmou textualmente:

"É minha opinião que quando declaramos que o peso atômico do cálcio, por exemplo, é 40, estamos na realidade afirmando que a maioria dos átomos de cálcio tem peso atômico igual a 40, existindo contudo vários átomos cujo peso atômico é 39 ou 41, alguns, em menor número, cujo peso atômico é 38 ou 42, e assim por diante".

Vários fatores contribuíram para que tal conceito não encontrasse uma pronta e adequada aceitação por parte da comunidade científica da época.

A arbitrária identificação dos conceitos de "peso atômico" e de "peso dos átomos", que por falta de uma atitude mais crítica dos pesquisadores da época, era quase generalizada, punha o conceito de isótopo em choque com um dos postulados da bem sucedida teoria atômica de Dalton: aquele segundo o qual todos os átomos de um elemento deviam possuir o mesmo peso. Presentemente, graças a avantajada posição fornecida pela perspectiva histórica e pelo desenvolvimento das técnicas de análise crítica das teorias científicas, é óbvia a improcedência de considerações desta natureza; primeiro, porque o postulado da igualdade dos pesos é na realidade uma das possíveis hipóteses alternativas consistentes com o restante da estrutura axiomática do modelo atômico de Dalton; segundo, porque os métodos químicos de determinação dos "pesos atômicos" só podem fornecer uma média ponderada do "peso dos átomos" resultando, portanto, como arbitraria a identificação dos dois conceitos.

Outro fator que concorreu para a não aceitação do conceito de isótopos foi involuntariamente criado pelo próprio Crookes, que teve a infelicidade de aplicar o conceito ao grupo das terras-raras que estava analisando (Crookes, 1888 e 1889, citado por *ASTON*, 1948); quando um após outro os constituintes do grupo foram identificados e diferenciados como elementos distintos, a crítica à interpretação apresentada por Crookes estendeu-se, arbitrariamente, ao próprio conceito de isótopo.

Somente em 1910, o conceito de isótopo encontra um novo e decidido defensor em Soddy, a quem deve-se a introdução, não tanto do conceito, quanto do termo: "isótopo", introduzido, segundo o próprio *SODDY* (1921), porque durante a redação do livro "The chemistry of Radioelements"

cansou-se de escrever "elementos quimicamente idênticos e não separáveis por métodos químicos". Mas, as novas evidências, que formavam a base experimental das argumentações a favor de existência dos isótopos, provinham do estudo dos materiais radioativos, cujo comportamento e características eram consideradas tão excepcionais que as generalizações ao campo dos elementos naturais de uma qualquer das suas propriedades era considerada como gratuita ou, como mínimo, atrevida. Este fato e, provavelmente, a lembrança do caso das terras-raras, podem ser considerados como os fatores que determinaram a inusitada resistência que a comunidade científica, em particular os químicos, apresentaram à reintrodução do conceito de isotopia.

Os efeitos e a extensão de tal resistência são evidenciados pela literatura científica da época. Enquanto, de um lado, Soddy afirmava textualmente em 1910 (SODDY, 1921):

"O reconhecimento de que elementos de peso atômico diferente podem possuir propriedades químicas idênticas, parece ser destinado a ter sua mais importante aplicação na região dos elementos estáveis, onde a ausência da natureza radioativa impossibilita distingui-los individualmente, face a sua identidade química. A homogeneidade química não é mais garantia de que um suposto elemento não seja uma mistura de elementos de peso atômico diferente, ou que qualquer peso atômico não passe de um simples valor médio".

De outro lado, J.J. Thomson, procurando explicar em 1913 a decorrência das duas parábolas de Ne, nem mesmo tomou em consideração a hipótese da existência de isótopos preferindo sugerir a possibilidade de que

a segunda parábola fosse devida a moléculas do tipo NeH_2 ou até, de que a tabela periódica de Mendeleev fosse naquela região incompleta, não podendo-se, segundo ele, excluir a possibilidade da existência, aí, de um grupo de elementos similares, como acontecia, por exemplo, no caso do Fe, Ni e Co. (J.J. Thomson, 1913, citado por *ASTON*, 1948).

A situação não mudou substancialmente até a publicação das medições realizadas com o primeiro espectrografo de massa por Aston (*ASTON*, 1920); com efeito, enquanto as análises dos materiais radioativos continuavam a fornecer resultados consistentes com a hipótese da existência dos isótopos, de outro lado, o método das parábolas apresentava-se tão pouco sensível que J.J. Thomson chegaria a afirmar que o Cl (peso atômico 35,5) fornecia uma única parábola, exatamente na posição prevista com base no seu peso atômico (J.J. Thomson, 1918, citado por *ASTON*, 1948).

A publicação, em 1920 das primeiras determinações de Aston, que demonstram, acima de qualquer dúvida, a composição isotópica do Ne, forçaram a aceitação final da existência dos isótopos também no campo dos elementos estáveis pela maioria dos pesquisadores, mesmo permanecendo ainda atuante uma certa resistência por parte de alguns deles, como, por exemplo, J.J. Thomson que, em 1921, abriu as discussões sobre isótopos na Royal Society com uma comunicação extremamente crítica ao trabalho em que Aston anunciava a descoberta dos isótopos do Cl (*J.J. THOMSON*, 1921).

Após a publicação do trabalho de Aston sobre o Ne (*ASTON*, 1920), que deve ser considerado como primeira verificação experimental direta da existência de isótopos de um elemento não ligado às famílias radioativas, procederam-se a ritmo acelerado as descobertas de isótopos de ele

mentos estáveis alternando-se as publicações de Aston e G.P. Thomson, na Europa, com aquelas de Dempster, na América.

No mesmo período, estudos teóricos mostravam que a presença de isótopos podia modificar apreciavelmente as linhas e bandas espectrais das moléculas; conclusão esta convincentemente utilizada, pela primeira vez em 1920, por Loomis e por Kratzer (citados por *ASTON, 1948*), na interpretação dos espectros rotacionais e vibracionais das moléculas de HCl.

A espectroscopia ótica não somente se associou, desde o início à espectrometria de massa na procura de novos isótopos e na determinação de suas propriedades, mas dado o maior desenvolvimento apresentado pelo instrumental ótico, relativamente à nascente tecnologia da espectrometria de massa, desempenhou um papel mais amplo e decisivo na quantificação das novas descobertas.

3.2. O comportamento físico-químico dos isótopos: considerações gerais

Os isótopos de um dado elemento químico apresentam um comportamento físico-químico similar, entendendo com isto que as eventuais diferenças serão muito menores daquelas observáveis entre elementos distintos, mesmo quando pertencentes ao um único grupo químico. Tal consideração é, evidentemente, aplicável a moléculas que difiram somente na composição isotópica.

As pequenas diferenças de comportamento podem conduzir a

assim chamado fracionamento isotópico, isto é: a uma variação nas concentrações das várias espécies isotópicas em diferentes regiões de um sistema físico sujeito a um determinado processo.

O fracionamento isotópico é numericamente caracterizável pelo fator de fracionamento cujo valor numérico é dado pela razão entre as concentrações das espécies isotópicas em duas regiões distintas do sistema analisado.

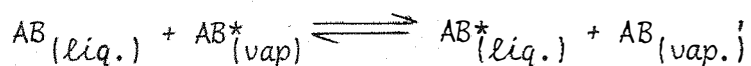
Nos processos físicos, o fator de fracionamento depende, de modo direto, das massas das espécies isotópicas presentes e do específico processo em estudo; por exemplo: no caso de uma centrifugação, o fator de fracionamento é função da diferença das massas, enquanto no caso da difusão gasosa ou térmica é função da raiz quadrada da razão das massas.

Nos processos químicos e físico-químicos, a relação entre o fator de fracionamento e às massas é mais complexa. Com efeito, o comportamento de uma determinada molécula é agora determinado pelo número e pela distribuição dos elétrons orbitais, assim como pela distribuição espacial das massas nucleares. Dado que as várias espécies isotópicas de uma molécula possuem o mesmo número de elétrons, as diferenças de comportamento devem ser atribuídas às perturbações, na distribuição orbital dos elétrons e espacial das massas, induzidas pela presença de isótopos. Tais perturbações influenciam o conjunto de níveis energéticos disponíveis às moléculas; em particular, resultam afetadas a localização do nível fundamental e as separações entre os níveis de energia vibracional, rotacional e translacional; cada uma destas separações depende de modo específico das massas nucleares e da sua distribuição espacial. Lembrando que o compor-

tamento físico-químico de uma espécie molecular é determinado por potenciais termodinâmicos que dependem, através da Função de Partição, do inteiro conjunto de níveis energéticos disponíveis, é evidente a dificuldade de estabelecer uma relação explícita entre as massas das espécies isotópicas presentes e o fator de fracionamento.

A nível fenomenológico, observa-se que a composição isotópica afeta as propriedades de afinidade e as relações de equilíbrio de uma determinada espécie molecular. Entre os processos físico-químicos que dependem de tais propriedades, os mais importantes, neste contexto, são as reações de troca isotópica e as transições de fases.

Nas reações de troca, o fator de fracionamento é definido como a razão entre as concentrações isotópicas nos vários compostos que participam da reação, enquanto que nas transições de fase é definido como a análoga relação entre as diferentes fases. É útil lembrar que na realidade a distinção entre reações de troca e transições de fase é mais de caráter descritivo que substancial, dado que pode-se formalmente escrever uma equação de reação de troca para as transições de fase, por exemplo:



Além de influenciar estes processos, que dizem respeito às condições de equilíbrio do sistema, a composição isotópica pode afetar também a cinética de uma reação química, dada a diferente velocidade de reação das várias espécies isotópicas.

Face a existência na Natureza de vários processos físico-

-químicos que podem conduzir ao fracionamento isotópico, resulta interessante procurar nas substâncias naturais evidências experimentais deste fenômeno; o estudo da composição isotópica das substâncias naturais poderá fornecer subsídios para a elaboração de um modelo teórico que descreva os processos aos quais foram submetidas.

É necessário frizar que o grau de fracionamento induzido por processos físico-químicos simples é bastante pequeno e que, geralmente, os processos naturais são notavelmente complexos: a primeira destas constatações indica que as eventuais diferenças na composição isotópica das substâncias naturais serão relativamente reduzidas, necessitando-se de uma metodologia de amostragem e de análise de elevada precisão e sensibilidade; enquanto que a complexidade da Natureza pode limitar drasticamente a validade dos modelos teóricos elaboráveis. É, com efeito, útil lembrar que ainda não foi desenvolvida uma ciência adequada à interpretação de fenômenos complexos: a ciência atual é substancialmente uma sistematização de fenômenos simples.

De outro lado, vários processos naturais são cíclicos, o que permite prever a presença de fracionamentos sucessivos, as vezes cumulativos, e de estados de equilíbrio dinâmico; em ambos os casos facilitando a tarefa da determinação das variações nas concentrações isotópicas e da elaboração dos modelos teóricos.

3.3. O fracionamento isotópico na natureza: evidências experimentais

Uma primeira evidência experimental indireta da existência

do fracionamento isotópico na natureza poderia ser inferida pela variabilidade das determinações das massas atômicas dos elementos. Tal variabilidade resultava às vezes, significativamente superior às flutuações estatísticas próprias dos métodos de medição das massas atômicas; contudo, nada de conclusivo podia ser afirmado, devido ao reduzido valor das diferenças observadas e à falta de sistematicidade apresentada por tais diferenças.

Os primeiros resultados, privados de ambiguidades, que demonstravam a variação da composição isotópica das substâncias naturais, foram obtidos em conexão com o estudo das famílias radioativas: em particular com as determinações da massa atômica do Pb, associado a vários minerais radioativos; os resultados obtidos forneceram, de um lado, os dados experimentais sobre os quais Soddy baseou-se para reintroduzir o próprio conceito de isótopo, de outro lado evidenciaram a variabilidade natural da composição isotópica das substâncias analisadas.

Fora do âmbito dos materiais radiogênicos, cujo comportamento e propriedades eram consideradas excepcionais e portanto não generalizáveis aos elementos estáveis, os primeiros resultados que mostravam a variação das composições isotópicas naturais de um elemento estável foram obtidos por Briscoe e Robinson (1925, citados por *RANKAMA*, 1954), que concluíram que a massa atômica, e portanto a composição isotópica, do Boro variava em função da origem do material analisado. É necessário lembrar que inicialmente era comumente aceita a hipótese de que a composição isotópica dos elementos fosse uma constante da natureza, ao ponto de *ASTON* (1948) definir os resultados obtidos no caso do Boro como "uma possível

mas numericamente insignificante exceção"; com efeito, a maioria das determinações parecia confirmar a constância da composição isotópica das substâncias naturais.

RANKAMA (1954) afirma que a primeira sugestão de utilização das concentrações isotópicas para resolver problemas geológicos foi feita por A.Holmes, em 1932. Contudo, somente em 1935, *UREY e GREIFF (1935)*, mostraram convincentemente, com base no estudo em laboratório de reações de troca isotópica, que as composições isotópicas naturais dos elementos podiam ser consideradas constantes só em primeira aproximação; neste trabalho os autores forneceram as bases teóricas para uma interpretação do tipo de processos que podiam conduzir ao fracionamento isotópico natural.

Vários outros autores procuraram sucessivamente identificar os processos naturais responsáveis pelo fracionamento isotópico, enfatizando um ou outro dos processos possíveis; na realidade, qualquer processo físico-químico é apto a criar um fracionamento isotópico mais ou menos acentuado e somente um conhecimento detalhado das condições dominantes quando da formação da substância natural em estudo pode indicar qual, ou quais, entre tais processos, determinaram a concentração isotópica observada.

3.4. Definições e símbolos

Antes de prosseguir na exposição do problema é oportuno dar algumas definições, face a uma certa confusão na terminologia encon-

trada na literatura.

3.4.1. Abundância ou concentração isotópica

Define-se como abundância da espécie isotópica i , ou simplesmente abundância isotópica de i , a relação:

$$R_i = \frac{[A_i]}{\sum_j [A_j]} \dots\dots\dots (3.1.)$$

onde o símbolo $[A_i]$ pode indicar número de átomos, ou moléculas, número de moles (neste caso R_i identifica-se com a fração molar), massa, etc., e a somatória é feita sobre todas as espécies isotópicas presentes.

3.4.2. Razão isotópica

Por razão isotópica r_i , entende-se a razão entre as quantidades da espécie isotópica i e da espécie isotópica mais abundante m , sendo portanto dada pela:

$$r_i = \frac{[A_i]}{[A_m]} \dots\dots\dots (3.2.)$$

3.4.3. Fator de fracionamento

Dadas duas regiões, ou fases distintas, de um sistema físico, define-se como fator de fracionamento α' da espécie isotópica i na região (ou fase) a relativamente à região (ou fase) b a relação:

$$\alpha'_{i(a.b)} = \frac{R_{ai}}{R_{bi}} \dots\dots\dots (3.3.)$$

onde o significado dos índices é autoexplicativo. A região (ou fase) b pode as vezes ser uma hipotética região (ou fase) de referência.

3.4.4. Enriquecimento relativo

Define-se como enriquecimento de uma espécie isotópica i na região ou fase a relativo à região ou fase b a relação:

$$\delta'_{i(a.b)} = \frac{R_{ai} - R_{bi}}{R_{bi}} = \alpha'_{i(a.b)} - 1 \dots\dots\dots (3.4.)$$

O conceito de enriquecimento relativo, ou simplesmente enriquecimento, é utilizado também para relacionar a abundância isotópica em uma amostra qualquer com a correspondente abundância numa amostra de referência, arbitrária mas convenientemente escolhida.

É fácil verificar que, entre os enriquecimentos de uma espécie isotópica i , numa fase ou composto a , relativos a duas fases ou compostos diferentes b e c , existe a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \delta'_{i(a.c)} &= \delta'_{i(a.b)} + \delta'_{i(b.c)} + \delta'_{i(a.b)} \delta'_{i(b.c)} = \\ &= \alpha'_{i(a.b)} \alpha'_{i(b.c)} - 1 \dots\dots\dots (3.5.) \end{aligned}$$

Os fatores de fracionamento e os enriquecimentos relativos podem ser definidos em termos das razões isotópicas R , ao invés das abundâncias isotópicas R ; neste caso obtém-se:

$$\alpha_{i(a.b)} = \frac{r_{ai}}{r_{bi}} \dots\dots\dots (3.6.)$$

$$\delta_{i(a.b)} = \frac{r_{ai} - r_{bi}}{r_{bi}} = \alpha_{i(a.b)} - 1 \dots\dots\dots (3.7.)$$

Permanecendo válida a relação equivalente à (3.5.):

$$\begin{aligned} \delta_{i(a.c)} &= \delta_{i(a.b)} + \delta_{i(b.c)} + \delta_{i(a.b)} \delta_{i(a.c)} \\ &= \alpha_{i(a.b)} \alpha_{i(b.c)} - 1 \dots\dots\dots (3.8.) \end{aligned}$$

É prática geral expressar os δ em percento (%) ou permil (‰/oo), sendo nestes casos necessário multiplicar pelo fator 100 ou 1000, respectivamente, os valores numéricos fornecidos pelas (3.4.) ou (3.5.) . No presente trabalho, tal prática será utilizada exclusivamente na eventual apresentação de resultados teóricos ou experimentais; todas as deduções formais em que aparecem os δ utilizam as definições originais.

3.4.5. Concentrações versus razões isotópicas

Nem sempre encontra-se na literatura uma precisa distinção entre parâmetros definidos em função das concentrações ou das razões isotópicas. Tal redução conceitual é as vezes justificada pelo fato de que os valores numéricos obtidos nos dois casos são praticamente idênticos, on de por "praticamente idênticos" deveria-se entender que as técnicas de me dida não possuem sensibilidade e precisão suficientes para diferenciar significativamente tais valores.

É opinião do autor que as duvidosas vantagens obtidas confundindo os dois conceitos não são absolutamente compensadoras; de um ponto de vista metodológico, pode-se afirmar que, qualquer redução conceitual é, em geral, uma constante fonte de confusões e de áridas discussões como a história da ciência e, mais ainda, da filosofia mostram claramente; do ponto de vista específico do presente trabalho, de outro lado, a sensibilidade e precisão das técnicas de medidas atuais são suficientemente elevadas para não justificar a livre intertroca de tais conceitos, para a maioria das espécies isotópicas de interesse.

No presente trabalho procurar-se-á distinguir sempre tais conceitos, utilizando uma linha ' para caracterizar os parâmetros definidos em termos de concentrações isotópicas; em qualquer caso, a redução conceitual será apontada explicitamente, lá onde for empregada.

A relação entre concentração R e razão n de uma espécie isotópica i é em geral:

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{n_i} + \frac{\sum_{j \neq i} (A_j)}{(A_i)} \dots\dots\dots (3.9.)$$

onde a somatória estende-se a todas as espécies isotópicas presentes, a exclusão da espécie mais abundante. Caso se considerem somente duas espécies isotópicas, a (3.9.) simplifica-se, podendo-se escrever:

$$R_i = \frac{n_i}{1 + n_i} \dots\dots\dots (3.10.)$$

ou

$$n_i = \frac{R_i}{1 - R_i} \dots\dots\dots (3.11.)$$

A partir das (3.10.) e (3.11.), podemos deduzir as relações entre fatores de fracionamento e enriquecimentos relativos, sempre no caso em que o interesse seja limitado a duas espécies isotópicas somente. Logo:

$$\alpha_{i(a.b)} = \alpha'_{i(a.b)} \frac{1 - R_{bi}}{1 - R_{ai}} \dots\dots\dots (3.12.)$$

$$\alpha'_{i(a.b)} = \alpha_{i(a.b)} \frac{1 + r_{bi}}{1 + r_{ai}} \dots\dots\dots (3.13.)$$

$$\delta_{i(a.b)} = \frac{\delta'_{i(a.b)}}{1 - R_{ai}} \dots\dots\dots (3.14.)$$

$$\delta'_{i(a.b)} = \frac{\delta_{i(a.b)}}{1 + r_{ai}} \dots\dots\dots (3.15.)$$

É útil observar que a definição dos α e dos δ , em função das concentrações isotópicas, é idêntica a sua definição em termos de quantidades absolutas das espécies isotópicas de interesse, isto é:

$$\alpha'_{i(a.b)} = \frac{R_{ai}}{R_{bi}} = \frac{(A_i)_a}{(A_i)_b} \dots\dots\dots (3.3'.)$$

$$\delta'_{i(a.b)} = \frac{(A_i)_a - (A_i)_b}{(A_i)_b} \dots\dots\dots (3.4'.)$$

Para ter uma idéia imediata dos erros sistemáticos introduzidos ao confundir concentrações e razões isotópicas, podem ser consideradas as aproximações das relações (3.10.) - (3.15.) obtidas pelos desenvolvimentos em série binomial retendo somente os termos até a segunda ordem

em R , ou κ ; os desenvolvimentos em séries são lícitos, dado que seja os R que os κ são por definição sempre menores da unidade.

Na aproximação citada, tem-se:

$$R_i \approx \kappa_i (1 - \kappa_i) \dots\dots\dots (3.10'.)$$

$$\kappa_i \approx R_i (1 + R_i) \dots\dots\dots (3.11'.)$$

$$\alpha_{i(a.b)} \approx \alpha'_{i(a.b)} [1 + (1 + R_{ai})(R_{ai} - R_{bi})] \dots\dots (3.12'.)$$

$$\alpha'_{i(a.b)} \approx \alpha_{i(a.b)} [1 + (1 - \kappa_{ai})(\kappa_{bi} - \kappa_{ai})] \dots\dots (3.13'.)$$

$$\delta_{i(a.b)} = \delta'_{i(a.b)} (1 + R_{ai}) \dots\dots\dots (3.14'.)$$

$$\delta'_{i(a.b)} = \delta_{i(a.b)} (1 - \kappa_{ai}) \dots\dots\dots (3.15'.)$$

3.5. Padrões internacionais

Como já foi afirmado, os enriquecimentos isotópicos podem ser determinados relativamente a uma referência arbitrária e conveniente. No caso da água, cada laboratório utilizava, inicialmente, uma ou mais referências locais, geralmente constituídas por amostras de água subterrânea ou destilada.

Raramente, eram disponíveis os valores das concentrações ou razões isotópicas absolutas de tais referências, resultando praticamente impossível comparar quantitativamente os resultados obtidos em laboratórios que utilizassem referências diferentes.

A necessidade de uma padronização internacional fez-se mais premente com o desenvolvimento sempre mais amplo das pesquisas e com o aumento dos laboratórios nelas envolvidos.

O National Bureau of Standards dos E.U.A. tomou a iniciativa de armazenar convenientemente um grande volume de água destilada a ser utilizado como referência padrão na intercomparação entre vários laboratórios de espectrometria de massa; esta referência padrão foi denominada NBS1. Além do NBS1, o National Bureau of Standard armazenou também uma referência secundária denominada NBS1A.

A disponibilidade de tais referências padrão não diminuiu contudo a proliferação de referências locais ou mais convenientes na análise de problemas específicos. Em particular, os pesquisadores interessados nas variações das concentrações de ^{18}O nas águas naturais passaram de determinar os enriquecimentos isotópicos relativamente à "água oceânica média". O conceito de "água oceânica média" foi introduzido por *EPSTEIN e MAYEDA (1953)*; não se tratava de uma referência materialmente existente, mas da convenção de considerar nulo o enriquecimento médio em ^{18}O das águas oceânicas ou, com maior precisão, de considerar igual a zero a média aritmética dos enriquecimentos em ^{18}O de 19 amostras de água oceânica coletadas entre as profundidades de 500 a 2000 metros, em zonas em que não existiam contribuições diretas apreciáveis de águas continentais ou de geleiras polares. No mesmo período, as determinações dos enriquecimentos de D continuavam a ser determinados relativamente as numerosas e arbitrárias referências locais.

H. CRAIG (1961b) sugeriu que fosse utilizada uma única refe

referência padrão seja para as análises de D que para aquelas de ^{18}O , caracterizada por possuir as seguintes relações isotópicas com o NBS1:

$$r_{\text{D}(\delta)} = 1.050 r_{\text{D}(\text{NBS1})} \dots\dots\dots (3.16.)$$

e

$$r_{^{18}\text{O}(\delta)} = 1.008 r_{^{18}\text{O}(\text{NBS1})} \dots\dots\dots (3.17.)$$

onde $r_{i(\delta)}$ são as razões isotópicas na referência padrão sugerida e $r_{i(\text{NBS1})}$ as correspondentes razões no NBS1.

Na realidade as relações (3.16.) e (3.17.) foram obtidas por Craig determinando os enriquecimentos isotópicos, relativos à referência do seu laboratório, de uma mistura de iguais volumes de 19 amostras de água oceânica de *EPSTEIN e MAYEDA (1953)*, tomando em consideração também os resultados de uma intercomparação com outros laboratórios.

A referência definida pelas (3.16.) e (3.17.) foi denominada SMDW (Standard Mean Ocean Water); tal referência permanece abstrata, mas definida em relação a uma referência padrão que possui uma existência material: o NBS1.

Em 1966, a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) seguindo as sugestões formuladas por um grupo de estudo, encarregou H. Craig de fornecer duas novas referências padrão de água; a primeira deveria possuir uma composição isotópica o mais possível próxima aquela do próprio SMDW; a outra, uma composição isotópica tal que, as concentrações em D e ^{18}O fossem parecidas com as menores concentrações observáveis na natureza.

A "fabricação" desta última referência não apresentou dificuldades, tendo sido simplesmente necessário derreter uma certa quantidade de gelo e neve coletada em 1967 no Plateau Station da Antártica. Ela recebeu inicialmente o nome de SNOW (neve), sucessivamente mudado para SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) (*HAGEMANN et alii*, 1970).

Do outro lado, a tentativa de obter-se uma replicação material do SMOW revelou-se bem mais difícil. A partir de água coletada no Oceano Pacífico (Lat. 0°; Long. 180°) em julho de 1967 e sucessivamente destilada, H. Craig procurou ajustar as concentrações de ^{18}O e D adicionando pequenas quantidades de outras águas de composições isotópicas distintas. O resultado final possuía, segundo as determinações feitas por Craig, a mesma razão isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ do SMOW, mas uma razão isotópica O/H um pouco menor.

Esta referência foi contudo distribuída internacionalmente pela AIEA sob o mesmo nome do abstrato SMOW, contribuindo bem pouco para dissipar as confusões já existentes no campo.

Em setembro de 1976, foi convocado pela AIEA um grupo de estudos internacional para tentar resolver o problema das referências padrão e das intercalibrações de laboratórios (*SALATI*, 1976).

As conclusões preliminares alcançadas, com referência ao problema criado pela dupla identidade do SMOW foram as seguintes:

- i. Todos os resultados futuros deverão ser expressos como enriquecimentos relativos ao Vienna-SMOW, ou V-SMOW simplesmente (isto é, relativo ao SMOW material preparado por H. Craig e distribuído pela AIEA

que finalmente adquiriu nome próprio e também apelido);

ii. Os enriquecimentos relativos das amostras analisadas de verão ser determinados adotando-se uma escala linear entre o V-SMOW e a segunda referência padrão distribuída pela AIEA: o SLAP;

iii. Os enriquecimentos do SLAP relativos ao V-SMOW, recomen dados pelo grupo de estudo são:

$$\delta_{18}(S.V) = -55,50^0/00$$

e

$$\delta_D(S.V) = -428,0^0/00$$

onde o índice *S* refere-se ao SLAP e o índice *V* ao V-SMOW.

No Apêndice 2 são apresentados as recomendações elaboradas pelo mesmo grupo de trabalho e referentes à distribuição e utilização das referências padrão.

Com base nas conclusões precedentes, uma intercomparação de resultados de 20 laboratórios internacionais, mostra que os enriquecimen- tos isotópicos do SMOW, definido por *CRAIG (1961b)* e o V-SMOW valem:

$$\delta_{18}(SMOW.V) = +0,04^0/00$$

$$\delta_D(SMOW.V) = +0,2^0/00$$

Para finalizar são mostradas nas Tabelas 3.1. e 3.2., as ca- racterísticas das várias referências citadas e seus enriquecimentos isotó- picos relativos ao V-SMOW.

Tabela 3.1. Enriquecimentos isotópicos relativos ao V-SMOW.

	δ_D (‰)	δ_{18} (‰)
SLAP	-428,0	-55,50
NBS1	-47,4	-7,94
NBS1A	-183,1	-24,33
SMOW	+0,2	+ 0,04

Tabela 3.2. Razões isotópicas de algumas referências internacionais.

	r_D (ppm)	r_{18} (ppm)
V-SMOW	155,76 ± 0,05 (a)	2005,20 ± 0,45 (b)
SLAP	89,02 ± 0,05 (a)	(1893,91 ± 0,5)
NBS1	(148,38 ± 0,05)	1989,28 ± 0,5
NBS1A	(127,24 ± 0,05)	2000,34 ± 0,5
SMOW	(156,07 ± 0,05)	2005,28 ± 0,5

OBS.: Os dados entre parentêsis são computados a partir dos enriquecimentos isotópicos relativos a V-SMOW da Tabela 3.1. Os outros foram medidos por: (a) *HAGEMAN et alii* (1970); (b) Baertschi em 1976 (*SALATI, 1976*).

3.6. A descoberta dos isótopos do oxigênio *

Enquanto Blackett em 1925, estudando reações nucleares por meio da técnica fotográfica, tinha sugerido a existência de um isótopo do Oxigênio de número de massa 17, Aston em 1927, chegava à conclusão, utilizando um espectrografo de massa, que o Oxigênio não possuía isótopos.

A análise das bandas de absorção atmosféricas, fotografadas por Diecke e Babcock, em 1927, conduzia Giauque e Johnston em 1929 a indicar a existência do ^{18}O e, mais tarde no mesmo ano, também do ^{17}O ; entre estas duas publicações, Aston em 1929, confirmou a ausência de linhas, no espectrografo de massa, atribuíveis a isótopos do Oxigênio, indicando que, caso existisse, o ^{18}O deveria estar presente numa concentração inferior a 2000 ppm.

Devido à insuficiente sensibilidade dos espectrografos de massa da época, as primeiras determinações das razões isotópicas no Oxigênio basearam-se na análise das intensidades das bandas de absorção na atmosfera e no NO; os resultados obtidos divergiam apreciavelmente; para o ^{18}O encontraram-se, por exemplo, valores de 800 ppm (Babcock, 1929), 930 ppm (Naudé, 1930) e 1590 ppm (Mecke e Childs, 1931); enquanto para o ^{17}O tem-se, 100 ppm (Babcock, 1929) e 317 ppm (Mecke e Childs, 1931).

Smythe e Mattauch foram os primeiros a determinar, em

* este subcapítulo, assim como o próximo (3.7.), baseiam-se na obra de *ASTON (1948)*, que poderá ser consultada para a identificação da literatura original.

1932, o valor das razões isotópicas no Oxigênio utilizando um espectrometro de massa; os valores obtidos foram 1865 ppm para ^{18}O e 44 ppm para o ^{17}O . Estes resultados podem ser confrontados com os valores médios, presentemente aceitos, de 2045 ppm e 370 ppm, respectivamente (WEAST *ed.*, 1969).

3.7. A descoberta dos isótopos de hidrogênio *

Aston em 1920, ao determinar pela primeira vez as massas dos átomos de Hélio e de Hidrogênio, chegou à conclusão de que o Hidrogênio não possuía isótopos. Vários outros autores confirmaram a seguir tal conclusão, até que a descoberta do ^{18}O , em 1929, determinou uma mudança de escala na unidade de medida das massas atômicas e moleculares.

Em 1930 Birge e um ano mais tarde Birge e Menzel, reavaliaram as determinações da massa do Hidrogênio, em função desta mudança de unidade, e chegaram à conclusão que era necessário admitir a existência de isótopos do Hidrogênio, dadas as inconsistências entre os valores obtidos utilizando espectrografos de massa ou métodos químicos convencionais.

Com base nesta análise, sem perceber que as flutuações estatísticas teriam sido suficientes, na época, para explicar as discrepâncias observadas, UREY procurou a evidência experimental da existência de tais isótopos, conseguindo em 1932 (UREY *et alii*, 1932) demonstrar experimentalmente a existência do Deutério, utilizando métodos óticos.

Logo após a descoberta do Deutério, vários pesquisadores

* vide nota do subcapítulo precedente (3.6.)

orientaram seus trabalhos na procura de um isótopo estável de massa ~ 3 u.m.a.; as primeiras tentativas de Lozier e colaboradores feitas em 1934, indicaram que a sua eventual razão isotópica deveria ser inferior a 7.10^{-10} . Aston, em 1937, chegou à conclusão de que mesmo tal valor era excessivo.

A procura do terceiro isótopo estável do Hidrogênio, acabou quando *ALVAREZ e CORNOG (1939)* obtiveram tal isótopo artificialmente, bombardeando alvos de Deutério, e verificaram ser radioativo.

As primeiras determinações da razão isotópica do Deutério resultaram, como no caso do Oxigênio, apreciavelmente discrepantes, encontrando-se valores quais, por exemplo: (202 ± 20) ppm (Bleakney e Gould, 1933) e (1721 ± 10) ppm (Johnston, 1935). Em 1940, existiam, na literatura, cerca de nove valores que variavam de 142 até 185 ppm, a maioria reportados com erros experimentais menores de 10 ppm, evidenciando-se assim a significativa discrepância dos resultados (*ASTON, 1948*). Tal variabilidade, incompreensível na época, deve-se às variações naturais da composição isotópica do Hidrogênio e ao fracionamento isotópico introduzido nas amostras durante o tratamento físico-químico necessário para a determinação experimental.

Atualmente, o valor médio da razão isotópica do Deutério é reportado como sendo 150 ppm (*WEAST ed., 1969*).

3.8. A composição isotópica da água

A água é constituída de 18 espécies isotópicas distintas, das quais 9 estáveis, formadas pelas combinações dos 3 isótopos naturais de cada um dos elementos constituintes, Hidrogênio e Oxigênio, vinculadas pela relação estequiométrica H_2O .

As concentrações isotópicas médias dos isótopos naturais estáveis de H e de O são, em ppm (WEAST *ed.*, 1969):

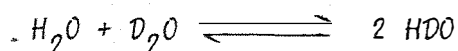
$$^1H : ^2D = 999850 : 150$$

$$^{16}O : ^{17}O : ^{18}O = 997590 : 370 : 2040$$

A partir destas concentrações podem ser avaliadas as concentrações médias das várias espécies isotópicas assumindo que reações de troca isotópica do tipo



possuam uma constante de equilíbrio unitária, para todos os isótopos de O e todas as combinações de isótopos de H; e que a reação de troca



possua uma constante de equilíbrio igual a 4.

As espécies isotópicas que apresentam uma concentração isotópica superior a 0,1 ppm são:

$$H_2^{16}O : H_2^{18}O : H_2^{17}O : HD^{16}O : HD^{18}O : HD^{17}O = \\ 997290,7 : 2039,4 : 369,9 : 299,2 : 0,6 : 0,1$$

A partir destas concentrações determinam-se as razões isotópicas moleculares relativas a espécie isotópica mais abundante, $H_2^{16}O$, que, em ppm, resultam ser:

$$r_{H_2^{18}O} = \frac{(H_2^{18}O)}{(H_2^{16}O)} = 2044,9$$

$$r_{H_2^{17}O} = \frac{(H_2^{17}O)}{(H_2^{16}O)} = 370,9$$

$$r_{HDO} = \frac{(HD^{16}O) + (HD^{17}O) + (HD^{18}O)}{(H_2^{16}O)} = 300,7$$

Pode-se facilmente verificar, pelas hipóteses feitas acerca das constantes de equilíbrio das reações de troca isotópica que envolvem os isótopos de oxigênio, que:

$$r_{^{18}O} = \frac{(^{18}O)}{(^{16}O)} = \frac{(H_2^{18}O) + (HD^{18}O)}{(H_2^{16}O) + (HD^{16}O)} = \frac{(H_2^{18}O)}{(H_2^{16}O)} = r_{H_2^{18}O}$$

e analogamente,

$$r_{^{17}O} = r_{H_2^{17}O}$$

De outro lado, pela definição de razão isotópica:

$$r_{HD} = \frac{(HD)}{(H_2)} = \frac{(HD^{16}O) + (HD^{17}O) + (HD^{18}O)}{(H_2^{16}O) + (H_2^{17}O) + (H_2^{18}O)} = \frac{(HDO)}{(H_2O)} = 300,0$$

Enfim:

$$r_D = \frac{(D)}{(H)} = \frac{(HDO)}{2(H_2O) + (HDO)} = \frac{r_{HD}}{2 + r_{HD}} = 150,0$$

Pode-se observar que a diferença entre os valores numéricos de $\alpha_{H_2^{18}O}$ e $R_{H_2^{18}O}$ é $(2044,8 - 2039,4) = 5,5$ ppm; dado que Baerstchi em 1976 reporta como desvio quadrático médio, para as determinações de α_{18O} , o valor $\pm 0,45$ ppm; resulta evidente que não é mais admissível, neste caso, confundir concentrações com razões isotópicas, dado que a diferença entre seus valores numéricos é de ordem de tamanho superior às flutuações estáticas dos processos de medição.

No caso das espécies isotópicas HDO e H₂O, é interessante enfatizar a diferença existente entre α_{HDO} e α_{HD} . Pela definição de razão isotópica, a relação é feita entre a espécie isotópica considerada e a espécie isotópica mais abundante. Quanto está sendo utilizado o índice HDO, se faz referência às moléculas que contêm 2 átomos do elemento hidrogênio e 1 átomo do elemento oxigênio, cuja espécie isotópica mais abundante é H₂¹⁶O; quando utiliza-se o índice HD, consideram-se àquelas moléculas que contêm uma combinação de dois átomos do elemento hidrogênio, independentemente das peculiaridades dos átomos de outros elementos eventualmente presentes. Na água, a espécie isotópica mais abundante é, neste caso, constituída por todas as moléculas que contêm a combinação H₂ e não somente pela espécie H₂¹⁶O. (É provável que quem acabou de ler o parágrafo precedente, o considere excessivamente rigoroso (em bom brasileiro: caixias), divergindo, em tal caso, da opinião do autor para o qual o rigor nas definições e no uso dos conceitos científicos raras vezes é suficiente, nunca excessivo).

Na prática o que é usualmente medida é a razão isotópica α_{HD} , sendo comum transformar os resultados obtidos para expressar o valor

de r_D .

Quanto à diferença numérica entre os valores de r_{HD} e de R_{HD} , ela é da mesma ordem das flutuações estatísticas das medições efetuadas com a tecnologia atual, resultando opcional, mas não recomendável, a utilização indiferenciada de razões ou concentrações isotópicas.

Quanto observado para as razões e concentrações isotópicas vale também para os parâmetros que podem ser definidos em função delas. Para melhor exemplificar a situação, podem ser considerados os valores recomendados pelas razões isotópicas do SLAP e do V-SMOW e seus enriquecimentos relativos para calcular as diferenças numéricas entre os valores computados utilizando razões ou concentrações isotópicas dos fatores de fraçãoamento e dos enriquecimentos relativos, que indicaremos $\Delta\alpha$ e $\Delta\delta$, respectivamente.

No caso do oxigênio, tem-se que $\frac{\Delta\alpha_{18}(S.V)}{\alpha_{18}(S.V)} \approx 10^{-4}$ e, $\Delta\delta_{18}(S.V) \approx 0,1$ ‰, valores da mesma ordem, atualmente, que as flutuações estatísticas experimentais correspondentes.

No caso da espécie isotópica HD, de outro lado, tem-se que $\frac{\Delta\alpha_D(S.V)}{\alpha_D(S.V)} \approx 7 \cdot 10^{-5}$ e $\Delta\delta_{HD}(S.V) \approx 0,04$ ‰, que, pelo momento, permanecem inferiores as flutuações estatísticas associadas aos processos de medição.

3.9. As propriedades físico-químicas das espécies isotópicas $H_2^{16}O$, $HD^{16}O$, $H_2^{18}O$

Como já foi afirmado o comportamento físico-químico das v

rias espécies isotópicas de uma molécula é similar, contudo não é idêntico.

Existem vários parâmetros através dos quais pode-se caracterizar o comportamento físico-químico de uma substância, em função do nível de descrição adotado. A nível atômico ou molecular, utilizam-se como parâmetros significativos as frequências de vibrações e os momentos de inércia, entre outros; a nível macroscópico são utilizados os vários potenciais termodinâmicos e aqueles parâmetros que caracterizam as mudanças de fase e os equilíbrios entre fases diferentes.

No caso das espécies isotópicas $H_2^{16}O$, HDO e $H_2^{18}O$, podem ser utilizados, para uma descrição a nível microscópico, os valores reportados nas Tabelas 3.3., 3.4. e 3.5., adaptadas do trabalho de MAJOUBE (1971). As frequências da Tabela 3.3. referem-se aos tres modos de vibração das moléculas no estado gasoso; na Tabela 3.4., são reportadas as frequências das moléculas no estado líquido, mais precisamente, as frequências v_1 e v_3 correspondem às vibrações de valência intermoleculares e v_2 à frequência de deformação intermolecular, enquanto v_L e v_T indicam respectivamente, às frequências intramoleculares de libração e de translação. Enfim, na Tabela 3.5. são reportados os momentos de inércia das moléculas no estado gasoso relativos a tres eixos, perpendiculares entre si: x, y e z. O eixo x é perpendicular ao plano da molécula, o eixo z jaz no plano da molécula, e coincide, no caso de $H_2^{16}O$ e $H_2^{18}O$, com a bissetriz do ângulo H-O-H e o eixo y é perpendicular a z e x. A origem deste sistema de coordenadas coincide, em qualquer caso, com o baricentro do sistema.

Tabela 3.3. Frequências de vibração (em cm^{-1}) de H_2^{16}O , HD^{16}O e H_2^{18}O no estado gasoso.

	H_2^{16}O	HD^{16}O	H_2^{18}O
ν_1	3657	2726,7	3649,7
ν_2	1594,6	1402,2	1588,2
ν_3	3756	3707,5	3741,6

Tabela 3.4. Frequências de vibração (em cm^{-1}) de H_2^{16}O , HD^{16}O e H_2^{18}O no estado líquido.

	H_2^{16}O	HD^{16}O	H_2^{18}O
ν_1	3340	2490	3333,3
ν_2	1645	1448	1638,4
ν_3	3440	3390	3426,8
	454	359,2	454
ν_L	590	489,2	588,8
	860	790,4	854,9
ν_T	175	171,9	168,9

Tabela 3.5. Momentos de inércia (em 10^{-40} g.cm²) de H₂¹⁶O, HD¹⁶O e H₂¹⁸O, no estado gasoso.

	H ₂ ¹⁶ O	HD ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
I _x	2,9376	4,2715	2,9494
I _y	1,0220	1,2092	1,0343
I _z	1,9187	3,0654	1,9187

Os parâmetros mais relevantes para uma descrição macroscópica do comportamento físico-químico de H₂¹⁶O, HD¹⁶O e H₂¹⁸O são reportados na Tabela 3.6., também ela adaptada do trabalho de MAJOUBE (1971).

Tabela 3.6. Parâmetros termodinâmicos de H₂¹⁶O, HD¹⁶O e H₂¹⁸O.

	H ₂ ¹⁶ O	HD ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
Calor de vaporização ^(a) T = 0°C	10767	10977	10783
pressão de saturação T = 25°C	10514	10694	10528
Calor de sublimação ^(a) T = 0°C	12203	12440	12227
Pontos triplos			
temperatura (°C)		2,04	0,38
pressão (mm Hg)		4,78	4,56
Temperatura de ebulição (°C)		100,70	100,15

(a) em cal/mole

3.10. O fator de fracionamento isotópico e as transições de fase.

O fator de fracionamento isotópico da água, durante uma transição de fase, que se desenrole segundo um processo quasestático, é conexo com as pressões de vapor das espécies consideradas.

Admitindo que a mistura das espécies isotópicas da água forme uma solução ideal, pode-se aplicar a Lei de Raoult:

$$p_i = R_{ci} p_i^0 \quad \dots\dots\dots (3.18.)$$

$$p_j = R_{cj} p_j^0 \quad \dots\dots\dots (3.19.)$$

onde p_i e p_j são as pressões parciais de duas espécies isotópicas i e j que formam a solução, p_i^0 e p_j^0 são as pressões de vapor das espécies isotópicas puras e R_{ci} e R_{cj} as correspondentes frações molares na fase condensada c .

Pela definição de pressão parcial.

$$p = \frac{p_i}{R_{vi}} = \frac{p_j}{R_{vj}} \quad \dots\dots\dots (3.20.)$$

em que p é a pressão total e R_{vi} e R_{vj} são as frações molares na fase vapor v .

Substituindo (3.18.) e (3.19.) em (3.20.), obtem-se:

$$\frac{R_{ci}}{R_{vi}} p_i^0 = \frac{R_{cj}}{R_{vj}} p_j^0$$

ou

$$\frac{R_{vj}}{R_{vi}} = \frac{R_{cj}}{R_{ci}} \frac{p_j^0}{p_i^0}$$

que, pela definição de razão isotópica r , pode ser escrita:

$$r_{vj} = r_{cj} \frac{p_j^0}{p_i^0} \dots\dots\dots (3.21.)$$

admitindo que a espécie isotópica i seja a mais abundante.

Pela definição de fator de fracionamento, tem-se que

$$\alpha_{j(v.c)} = \frac{r_{vj}}{r_{cj}} = \frac{p_j^0}{p_i^0} \dots\dots\dots (3.22.)$$

A (3.22.) mostra a relação que existe entre o fator de fracionamento e as pressões de vapor das espécies isotópicas consideradas. É útil lembrar que a (3.22.) é válida desde que as duas fases estejam em equilíbrio termodinâmico.

É imediato verificar que, indicando a fase condensada com o índice l se for líquida e com o índice s se for sólida, obtem-se:

$$\alpha_{j(s.l)} = \alpha_{j(s.v)} \alpha_{j(v.l)}$$

para qualquer espécie isotópica.

Por quanto concerne a relação entre o fator de fracionamento e os potenciais termodinâmicos, pela equação de Gibbs-Helmoltz, pode-se escrever:

$$\frac{d \log p^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

onde ΔH^0 é o calor de vaporização (ou sublimação), R a constante dos gases e T a temperatura absoluta; esta relação é correta desde que o vapor

se comporte como um gas ideal.

No caso de duas espécies isotópicas *i* e *j*, pode-se escrever:

$$\frac{d \log \frac{p_j^0}{p_i^0}}{dT} = \frac{(\Delta H^0)_j}{R T^2} - \frac{(\Delta H^0)_i}{R T^2} \dots\dots\dots (3.23.)$$

Integrando a (3.23.), admitindo que os calores de vaporização sejam constantes no intervalo de integração, obtém-se:

$$\log \frac{p_j^0}{p_i^0} = \log \alpha_{j(v.l)} = \frac{(\Delta H^0)_i - (\Delta H^0)_j}{R T} + C \dots\dots\dots (3.24.)$$

onde *C* é uma constante de integração.

Pela (3.24.), no âmbito das aproximações feitas, o fator de fracionamento é função somente do inverso da temperatura, isto é:

$$\alpha_{j(v.l)} = f \left(\frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots (3.25.)$$

Vários autores determinaram experimentalmente a relação (3.25.).

No caso do H₂¹⁸O, Riesenfel e Chang, em 1936, (citados por DANSGAARD, 1964) obtiveram, no intervalo de temperatura (10 - 70) °C:

$$\ln \alpha_{18(l.v)} = \frac{13}{RT} - 0,0131$$

enquanto Zhavoronkov et alii, em 1955 (citados por DANSGAARD, 1964) apresentam a relação:

$$\ln \alpha_{18}(l.v) = \frac{15,788}{RT} - 0,01796$$

no intervalo entre 15 e 100°C.

BOTTINGA (1968) reporta a relação:

$$\ln \alpha_{18}(l.v) = \frac{-1,015}{T^2} 10^3 - 2,30 \cdot 10^{-1}$$

enquanto *BOTTINGA* e *CRAIG* (1969) determinaram a equação:

$$\ln \alpha_{18}(l.v) = \frac{1,534}{T^2} 10^3 - \frac{3,206}{T} + 2,644 \cdot 10^{-3}$$

como melhor ajuste ao mesmo conjunto de dados obtidos por Baertschi e Thürkauf em 1960 (citados por *BOTTINGA*, 1968) e por Horibe e Craig (citados como dados não publicados por *BOTTINGA*, 1968) no intervalo de temperatura (0 - 100)°C.

Mais recentemente *MAJOUBE* (1971) ajusta os dados experimentais por ele obtidos à curva:

$$\ln \alpha_{18}(l.v) = \frac{1,137}{T^2} 10^3 - \frac{0,4156}{T} - 2,0667 \cdot 10^{-3} \dots (3.26.)$$

entre 0 e 100°C. Este autor indica que o desvio quadrático médio entre os valores ajustados e os valores experimentais de α_{18} é de $\pm 0,1 \cdot 10^{-3}$.

Para a espécie isotópica HDD os dados são menos abundantes, existindo o resultado de Riesenber e Chang (citados por *DANSGAARD*, 1964) que apresentam a relação:

$$\ln \alpha_D(l.v) = \frac{130}{RT} - 0,1485$$

e a relação encontrada por *MAJOUBE* (1971) entre 0 e 100°C

$$\ln \alpha_D(l.v) = \frac{24,844}{T^2} \cdot 10^3 - \frac{76,248}{T} + 52,612 \cdot 10^{-3} \dots (3.27.)$$

O desvio quadrático médio entre os valores ajustados e experimentais de α_D é indicado por este último autor como sendo de $\pm 1 \cdot 10^{-3}$.

Do ponto de vista da termodinâmica estatística os fatores de fracionamento podem ser calculados desde que sejam conhecidos os níveis de energia de cada espécie isotópica na fase vapor e na fase líquida (ou sólida). *MAJOUBE* (1971) utilizando os dados apresentados no subcapítulo 3.9., calculou os fatores de fracionamento isotópico entre a fase líquida e fase vapor, $\alpha_{i(l.v)}$, para as espécies isotópicas $H_2^{18}O$ e $HD^{16}O$ aplicando as fórmulas desenvolvidas por Bigeleisen em 1961, obtendo valores teóricos cujos desvios dos valores experimentais eram da ordem de +0.3 ‰ no caso de $H_2^{18}O$ e de -1,1 ‰ no caso de $HD^{16}O$.

3.11. A composição isotópica das águas naturais

3.11.1. Generalidades

As determinações da composição isotópica das águas naturais realizadas antes que fossem disponíveis espectrometros de massa de sensibilidade e precisão suficientes, basearam-se, quase que exclusivamente, em determinações gravimétricas relativas (*RANKAMA*, 1954). A unidade de medida utilizada para reportar os resultados foi o γ , que corresponde a uma variação relativa de densidade de 1 ppm; em termos de variações nas razões isotópicas 1γ corresponde a 8 ppm no caso do ^{18}O e a 9 ppm no

caso do D.

As determinações gravimétricas iniciais apresentavam várias deficiências. As contribuições à densidade total dos isótopos do oxigênio, não eram separadas daquelas dos isótopos do deutério; é significativo, neste contexto, observar que inicialmente considerava-se o D como o principal responsável pelas variações de densidade observadas, até que Do le em 1936 (citado por *RANKAMA, 1954*) demonstrou que o fator principal era constituído pela concentração de ^{18}D . A necessidade de purificar convenientemente as amostras a serem analisadas introduzia fracionamentos isotópicos de difícil avaliação. Enfim, mesmo quando foram padronizados processos que permitiam separar as contribuições de cada espécie isotópica, permanecia a confusão criada pelo uso de amostras de referências diferentes de laboratório em laboratório.

A comparação quantitativa dos resultados deste período é portanto impossível, contudo uma análise qualitativa é ainda válida. Na Figura 3.1. é apresentada uma síntese gráfica de tais resultados, quais são encontrados na obra de *RANKAMA (1954)*.

Pode-se observar que as amostras de água de origem meteoricas (chuva e neve) possuem uma densidade inferior às amostras de origem marinha ou oceânica; dado que mares e oceanos são a principal fonte de vapor atmosférico, pode-se deduzir que ao longo da sequência de processos: evaporação-transporte-condensação-precipitação, verifica-se um sensível fracionamento isotópico cujo resultado final é um empobrecimento em isótopos pesados na composição da água.

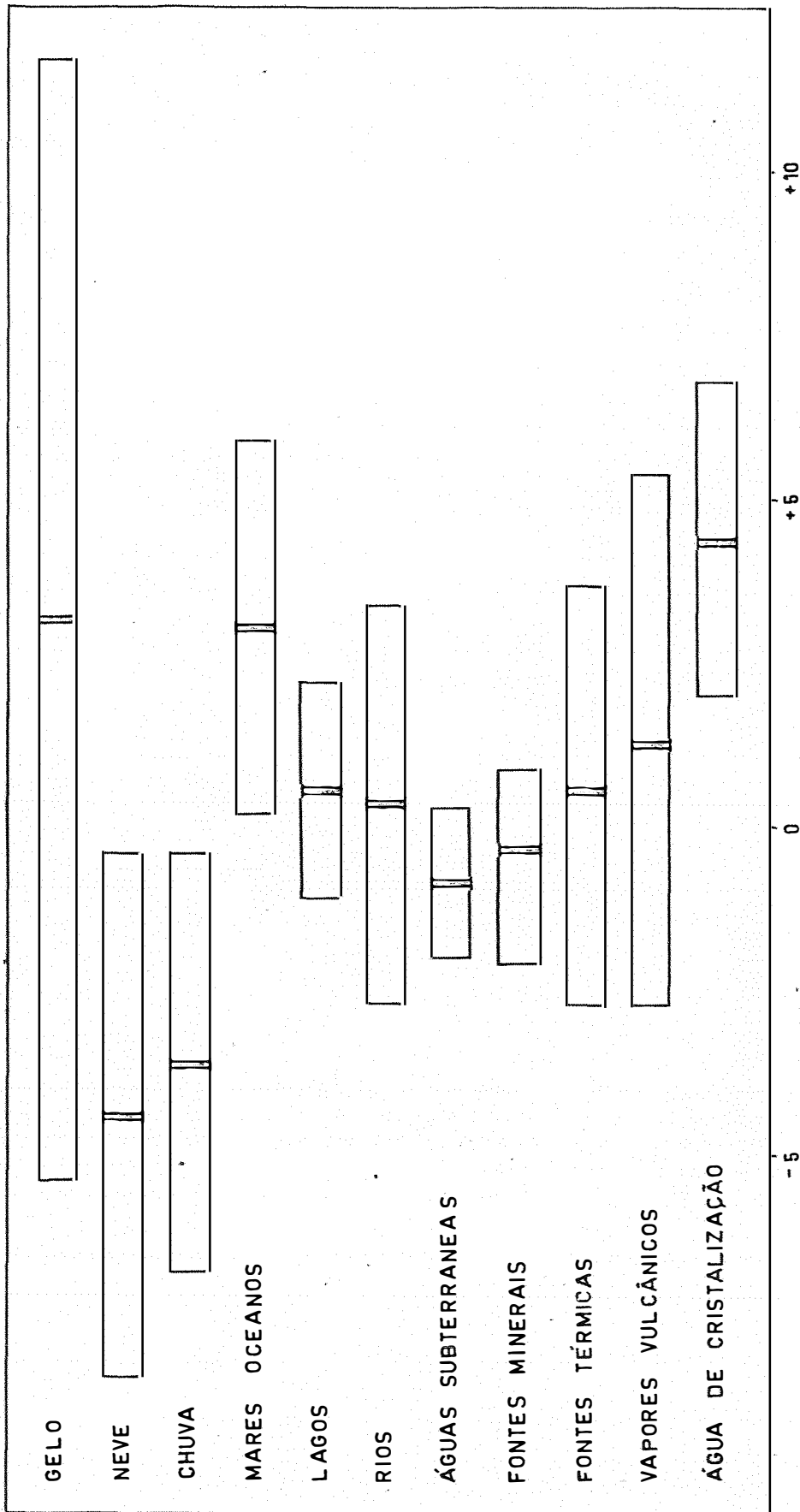


Fig. 3.1 SÍNTESE DOS RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DAS ÁGUAS NATURAIS (VARIACIONES RELATIVAS DA DENSIDADE EM ‰).

Quanto ao gelo, apresenta uma densidade bastante variável, abrangendo, praticamente, quase todo o intervalo de variação observado; o valor médio da densidade, tende a ser superior àquela das águas meteóricas e oceânicas, mostrando que o processo de solidificação tende a induzir um fracionamento isotópico que favorece as espécies isotópicas mais pesadas.

As águas superficiais (lagos e rios) apresentam densidades intermediárias entre aquelas das águas meteóricas e oceânicas; lembrando que, em última instância, a origem destas águas reside nas precipitações atmosféricas, deve existir um ou mais processos que determinem o enriquecimento da água em isótopos pesados durante a permanência das massas de água na superfícies terrestre.

As águas subterrâneas também apresentam densidades intermediárias, observando-se a tendência por valores maiores nas águas em contacto com apreciáveis quantidades de sais (fontes minerais) ou associadas a fenômenos térmicos (fontes termais e vapores vulcânicos); neste caso processos de troca isotópicas com os próprios minerais com os quais a água está em contacto e a evaporação podem ser apontados como os principais processos responsáveis pelos enriquecimentos em isótopos pesados observados.

A água de cristalização associada a vários sais hidratados, resíduos da evaporação de massas de água salgada que são encontrados nas margens de lagos salgados e/ou salinas, apresenta uma densidade bastante elevada, indicando que a evaporação determina, na fração líquida residual, um sensível enriquecimento dos isótopos pesados.

A maioria das medidas gravimétricas são consistentes com esta análise semi-quantitativa; as discordâncias entre resultados de diferentes laboratórios aparecem quando de uma comparação mais detalhada, como nos casos em que são apresentadas estimativas da contribuição à densidade total por parte de cada uma das espécies isotópicas presentes.

A interpretação teórica dos específicos processos físico-químicos responsáveis pelas variações das densidades observadas, tem que limitar-se a afirmações genéricas face às indeterminações inerentes à própria metodologia. Reconhece-se que, por exemplo, a constituição isotópica das águas meteóricas é afetada por vários processos, quais a condensação fracionada do vapor atmosférico, a destilação da fase sólida, a evaporação durante a precipitação; assim como é regulada por vários parâmetros meteorológicos como a umidade relativa, a velocidade e direção dos ventos, a altitude e temperatura da região de condensação, e outras condições características dos vários tipos de precipitação. Não resulta contudo significativa a elaboração de modelos teóricos bem definidos, dado que os resultados a disposição não podem, pelas suas indeterminações e inconsistências, corroborar ou falsificar adequadamente os modelos desenvolvidos.

Parte das dificuldades, indicadas acima, foram resolvidas após uma mais generalizada utilização das técnicas de espectrometria de massa, que permitem a determinação individual de cada espécie isotópica presente, assim como pela introdução de uma amostra de referência internacional conforme já foi explicado no subcapítulo 3.5..

A elevada precisão e repetibilidade dos resultados permitiram o desenvolvimento de pesquisas em laboratório sobre os processos físicos

co-químicos básicos aos quais eram atribuídos os fracionamentos isotópicos naturais; podemos incluir nesta linha de pesquisa os estudos sobre as trocas isotópicas entre gotas de chuva e o vapor (*FRIEDMAN et alii, 1962*), e sua sucessiva aplicação a amostras de precipitação do Hawai (*WOODCOCK e FRIEDMAN, 1963*); as determinações do fator de fracionamento durante a destilação de água (*MERLIVAT et alii, 1963; MERLIVAT e NIEF, 1967; O'NEIL e ADAMI, 1968; MAJOUBE, 1971*); a análise da variação da composição isotópica de uma massa limitada de água sujeita a evaporação (*CRAIG et alii, 1963*) e o efeito das concentrações salinas sobre tal composição (*GONFIANTINI, 1965; SOFER e GAT, 1972*); os estudos sobre o movimento das várias espécies isotópicas de água no solo (*COKEY e NORTON, 1967*); a determinação do fracionamento isotópico nas águas de cristalização (*FONTES, 1966*).

A consistência dos resultados obtidos com a nova metodologia conduziu ao estabelecimento de várias correlações fenomenológicas entre os enriquecimentos isotópicos e alguns parâmetros meteorológicos e climatológicos. Neste contexto, a mais importante das correlações resulta ser aquela observada entre os enriquecimentos em D e ^{18}O de uma mesma amostra.

FRIEDMAN (1953) foi o primeiro a salientar a correlação linear existentes entre os dois enriquecimentos, limitando-se contudo a uma apresentação gráfica dos resultados.

CRAIG (1961a) apresenta a relação linear:

$$\delta_D = 8 \delta_{18} + 10 \text{ (‰)}$$

como adequada para a maior parte das 400 determinações de amostras prove

nientes de lagos, rios e precipitações por ele analisadas; somente algumas amostras provenientes de bacias fechadas não se ajustam a reta e amostras provenientes da África ajustam-se melhor a uma reta de coeficiente angular 5; em ambos os casos Craig atribui à intensa evaporação o afastamento de tais determinações da relação linear geral.

DANSGAARD (1964) determina um conjunto de 68 coeficientes angulares para amostras de precipitações de várias localidades. Os valores variam de um máximo de 10 ± 1 , Entebbe (Uganda) e um valor mínimo de $3,5 \pm 1$ para Darwin (Australia). Cerca de 41 dos coeficientes angulares tem valores que não são significativamente diferentes de $8,0 \pm 1$.

GAT (1975) indica que a reta de melhor ajuste calculada por Yen, para dados da rede de coleta da IAEA/WMO é:

$$\delta_D = (8,17 \pm 0,08) \delta_{18} + (9,99 \pm 0,58) \text{‰}$$

Convencionou-se de denominar a reta:

$$\delta_D = 8 \delta_{18} + 10 \text{‰}$$

de "Linha Meteórica", dado que a maior parte das águas de precipitação possuem composições isotópicas que se ajustam relativamente bem a tal linha; as eventuais variações podem fornecer um valioso auxílio para caracterizar as condições meteorológicas e climáticas locais.

A observação feita por *CRAIG (1961a)* de que alguns desvios da linha meteórica devem ser atribuídos à água de evaporação foi sucessivamente confirmada pelo próprio *CRAIG (CRAIG et alii, 1963)* que encontrou coeficientes angulares entre 6,25 e 4,68 ao analisar a composição iso

tópica das frações residuais de reduzidas massas de água sujeitas à evaporação.

FONTES e GONFIANTINI (1967) determinaram a reta de regressão:

$$\delta_D = 4,6 \delta_{18} - 13$$

para amostras de dois lagos do deserto do Saara. *SANTIAGO (1972)* encontrou a relação:

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

para um açude do Nordeste do Brasil, enquanto *SANTIAGO et alii (1973)* apresentam a reta de regressão média:

$$\delta_D = 4,4 \delta_{18} - 11,9$$

para a fração líquida residual em tanques de evaporação classe A.

Sempre a nível fenomenológico outras correlações encontradas incluem as relações entre os enriquecimentos isotópicos e

- i. a temperatura média anual na superfície (*DANSGAARD, 1961, 1964*);
- ii. a velocidade do vento (*I. FRIEDMAN et alii, 1964; CRAIG e GORDON, 1965*);
- iii. a idade da amostra, no caso de gelo de origem polar (*DANSGAARD, 1961; EPSTEIN e SHARP, 1965*);
- iv. a altitude do local de amostragem (*EPSTEIN e SHARP, 1959; DANSGAARD, 1961*);

v. a latitude (*DANSGAARD, 1961*);

vi. o potencial de evaporação (*EHHALT et alii, 1963*).

A nível semi-quantitativo, *DANSGAARD (1964)* apresenta relações entre o enriquecimento isotópico e a quantidade de precipitação associada à amostra analisada, denominando "amount effect" o mecanismo responsável por tal correlação.

Uma análise de correlação múltipla entre os enriquecimentos isotópicos e nove variáveis, a saber: profundidade do ponto de amostragem, pressão, temperatura, sólidos dissolvidos, potencial do fluido, pressão de H_2S e CO_2 , altitude e latitude, foi realizada por *HITCHON e FRIEDMAN (1961)* em amostras de águas subterrâneas do Oeste do Canadá.

Vários modelos teóricos foram desenvolvidos procurando justificar as correlações observadas. *DANSGAARD (1953)* calculou o fracionamento isotópico em correspondência de uma frente quente; num trabalho sucessivo (*DANSGAARD, 1961*) desenvolveu modelos mais abrangentes do ciclo meteorológico considerando em detalhes processos quais a evaporação isotérmica de uma massa limitada de água e a condensação isotérmica de uma massa de vapor, assim como apresentando os resultados correspondentes a alguns processos não isotérmicos: resfriamento adiabático e resfriamento adiabático úmido. Num outro trabalho *DANSGAARD (1964)* apresentou um tratamento mais detalhado sobre o efeito da variação da temperatura e sobre a relação entre os enriquecimentos relativos em D e em ^{18}O .

ERIKSSON (1965) desenvolveu um modelo com base nas equações de transporte do vapor atmosférico, mostrando que a modalidade de

transporte do vapor pode afetar o fracionamento isotópico observado na precipitação; mais recentemente, *GAT (1975)* desenvolveu um modelo que considera os efeitos da reciclagem da chuva evaporada sobre a composição isotópica das precipitações.

FRIEDMAN et alii (1964) analisaram a evaporação, sob condições de equilíbrio dinâmico, de superfícies de lagos; *CRAIG e GORDON (1965)* apresentaram um modelo de evaporação de uma massa isolada de água correspondente ao modelo resistivo de Rideal e Languimir para a troca vapor-líquido; *GONFIANTINI (1965)* desenvolveu um modelo para o fracionamento isotópico da fração residual de uma massa limitada de água sujeita ã evaporação considerando os efeitos da composição isotópica e umidade relativa do ar assim como das concentrações de sais da água. *SOFER e GAT (1972)* consideraram o efeito de várias espécies de sais sobre as determinações de enriquecimento relativo em ^{18}O e, num trabalho sucessivo, sobre o fator de separação de D (*SOFER e GAT, 1975*).

3.11.2. As águas naturais do Brasil

As primeiras determinações sistemáticas da composição isotópica das águas naturais do Brasil, foram realizadas em âmbito do projeto internacional, patrocinado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e pela Organização Mundial de Meteorologia (WMO). A partir de 1961 a IAEA atua como agência de coleta e divulgação de dados referentes a composição isotópica das águas naturais. Atualmente, onze cidades do Brasil pertencem à rede de coleta internacional, existindo valores de composição isotópica das precipitações, a partir de 1961 para Cuiabá, Natal,

Rio de Janeiro e Uaupês, e, a partir de 1965, também para Belém, Brasília, Fortaleza, Porto Alegre, Porto Velho e Salvador. (vide Figura 3.2.)

A IAEA publica periodicamente os dados coletados na Série de Relatórios Técnicos sob o título: "*Environmental Isotope Data*" (IAEA, 1969; 1970; 1971; 1973; 1975). Até o momento, os dados relativos às cidades brasileiras, não foram analisados, sendo este um dos objetivos do presente trabalho.

Com a instalação de um laboratório de espectrometria de massa no Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA, foram iniciadas várias pesquisas aplicadas de nível regional, assim como pesquisas básicas cujos resultados serão agora resumidos.

O estudo das precipitações do Estado de São Paulo (*SALATI et alii*, 1972) mostraram que as precipitações do litoral eram caracterizadas por uma composição isotópica mais rica em isótopos pesados de que as precipitações na região do planalto; a variabilidade temporal da composição isotópica apresentava-se bastante elevada, caracterizada por um "range" dos valores de δ_{18} de $14^{\circ}/\text{oo}$, provavelmente associada à influência de um "amount effect".

Um estudo mais amplo (*VIEIRA*, 1974) abrangendo também os estados de Minas Gerais e Paraná, forneceu a seguinte reta de regressão entre δ_D e δ_{18} :

$$\delta_D = 7,17 \delta_{18} + 9,22$$

que não parece afastar-se apreciavelmente da "linha meteórica". Além de confirmar a diferença entre a composição isotópica das precipitações do

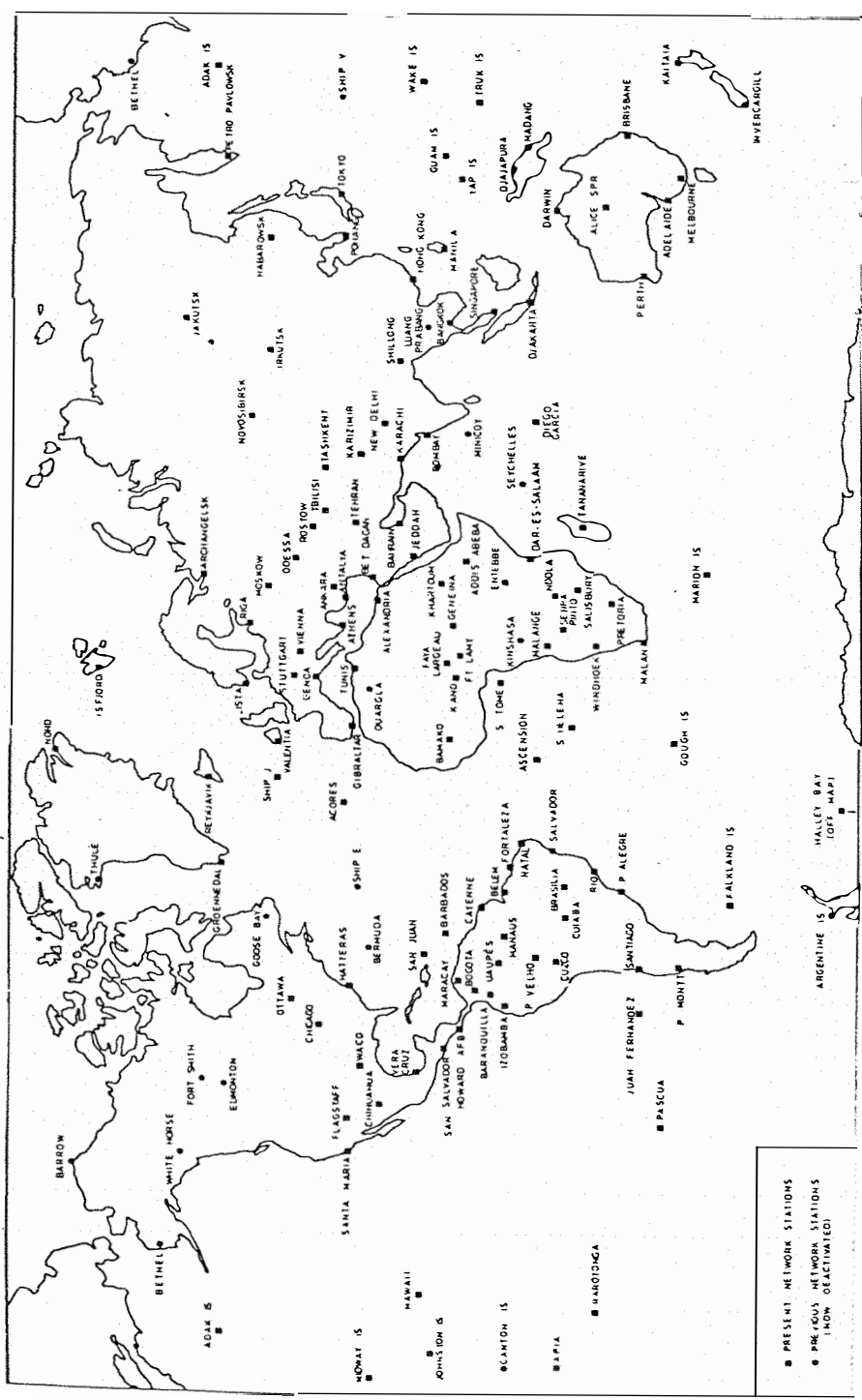


Figura 3.2. Rede de coleta da IAEA/WMO.

litoral paulistano relativamente às precipitações do interior, este estudo evidenciou que as regiões do norte de Minas Gerais eram caracterizadas por valores de δ_{18} apreciavelmente mais positivos de que as regiões do sul do mesmo estado. A influência do "amount effect" resultou significativa somente para os estados de São Paulo e Minas Gerais. As correlações entre os valores de δ_{18} das precipitações e a altitude de coleta, a temperatura do ar, a latitude e umidade relativa foram analisadas, assim como a distribuição da composição isotópica de várias águas de superfície.

Os efeitos do processo de evaporação sobre a composição isotópica da água residual foram estudado quer em tanques de evaporação de classe A (*SANTIAGO, 1972; SANTIAGO et alii, 1973*), quer por um corpo de água natural: o açude Santo Antonio de Russas, no Ceará (*SANTIAGO et alii, 1975*).

O problema do desenvolvimento de uma metodologia de amostragem adequada ao estudo do fracionamento isotópico da água no solo foi analisado por *LEOPOLDO (1972)* e *LEOPOLDO et alii (1973; 1974)*.

Além de problemas ligados ao ciclo meteorológico e aos fatores básicos que afetam o fracionamento isotópico das águas naturais, utilizou-se a análise isotópica para equacionar alguns problemas de hidrologia subterrânea (*SALATI et alii, 1971; 1974; LEAL et alii, 1974*) e de hidrologia de superfície (*MATSUI, 1972*).

4. ALGUNS MODELOS TEÓRICOS

4.1. O fracionamento isotópico num sistema fechado

A variação da concentração isotópica da água quando sujeita a transições de fase pode ser analisada em função de vários modelos, que podem ser considerados como aproximações sucessivas para uma interpretação do ciclo meteorológico.

Como modelo de aproximação zero considera-se uma massa líquida inicial m_{l_0} sujeita a uma evaporação isotérmica quaseestática a uma temperatura T_1 ; supondo que as fases vapor e líquida constituam um sistema fechado em equilíbrio termodinâmico e que a massa de vapor m_v formada seja muito menor que a massa líquida original, tem-se que o enriquecimento isotópico da fase vapor v relativo a fase líquida l_0 da espécie isotópica i é dado pela relação:

$$\delta_{i(v.l_0)} = \alpha_{i(v.l_0)} - 1 \quad \dots\dots\dots (4.1.)$$

onde $\alpha_{i(v.l_0)}$ é o fator de fracionamento da espécie isotópica i no vapor v , relativo ao líquido l_0 , à temperatura T_1 .

No caso das espécies isotópicas HDO e $H_2^{18}O$ obtém-se utilizando as relações (3.26.) e (3.27.):

$$\delta_{18(v.l_0)} = \exp \left(-\frac{1,137 \cdot 10^3}{T_1^2} + \frac{0,4156}{T_1} + 2,0667 \cdot 10^{-3} \right) - 1 \quad \dots\dots (4.2.)$$

e

$$\delta_D(v.l_0) = \exp \left(\frac{-24,844 \cdot 10^3}{T_1^2} + \frac{76,248}{T_1} - 52,612 \cdot 10^{-3} \right) - 1 \quad \dots\dots (4.3.)$$

Na Tabela 4.1. são apresentados os valores numéricos das (4.2.) e (4.3.) para vários valores de T_1 .

Tabela 4.1. Enriquecimentos isotópicos relativos ao líquido inicial do vapor formado durante uma evaporação quasestática isotérmica, a uma temperatura T_1 ($^{\circ}C$), num sistema fechado.

T_1 ($^{\circ}C$)	δ_{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δ_D ($^{\circ}/\text{oo}$)
0	-11,58	-101,0
5	-11,07	-94,8
10	-10,59	-89,0
15	-10,13	-83,5
20	-9,70	-78,4
25	-9,24	-73,5
30	-8,89	-68,9
35	-8,52	-64,6

Uma representação gráfica de tais resultados num plano δ_{18} x δ_D pode mostrar que a relação entre tais enriquecimentos pode ser bem aproximada, no intervalo de temperaturas considerado, por uma função linear. Com efeito, o coeficiente de correlação linear resulta ser $r = 0,99996$; o cálculo da reta de regressão fornece para os coeficientes angulares e lineares os valores $b = 11,91$ e $a = 37,1$ respectivamente. O desvio quadrático médio dos valores computados respeito aos valores fornecidos pela regressão vale $s = 0,04$.

O processo de condensação pode ser tratado de modo análogo considerando uma massa de vapor m_{v0} sujeita a uma condensação isotérmica quasestática a uma temperatura T_2 . Supondo que o sistema constituído pelas fases vapor e condensado seja fechado e que a massa de condensado m_c seja muito menor que a massa de vapor inicial, tem-se que o enriquecimento isotópico da fase condensada c relativa à fase vapor v da espécie isotópica i é dado pela expressão:

$$\delta_{i(c.v)} = \alpha_{i(c.v)} - 1 \quad \dots\dots\dots (4.4.)$$

onde $\alpha_{i(c.v)}$ é o fator de fracionamento da espécie isotópica i na fase condensada c relativo à fase vapor v para uma temperatura $T = T_2$.

Utilizando as usuais relações empíricas (3.26.) e (3.27.) para a dependência dos α da temperatura, a relação (4.4.) fornece para as espécies isotópicas $H^{18}O$ e $H_2^{18}O$ os valores reportados na Tabela 4.2.

Também neste caso, a relação entre δ_D e δ_{18} resulta ser, no intervalo de temperaturas considerado, acentuadamente linear; a reta de regressão fornece os coeficientes angular e linear $b = 13,81$ e $a =$

-49,9, respectivamente; enquanto o coeficiente de correlação linear vale $r = 0,99995$ e o desvio quadrático médio residual entre os valores computados e os valores fornecidos pela reta de regressão vale $s = 0,1$.

Tabela 4.2. Enriquecimentos isotópicos relativos ao vapor da fase condensada formada durante um processo isotérmico quasestático, a uma temperatura T_2 ($^{\circ}\text{C}$), num sistema fechado.

T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	δ_{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δ_D ($^{\circ}/\text{oo}$)
0	11,72	112,3
5	11,20	104,7
10	10,70	97,7
15	10,24	91,1
20	9,79	85,0
25	9,37	79,3
30	8,98	74,0
35	8,60	69,1

Os enriquecimentos da espécie isotópica i do condensado, relativo a uma genérica referência ρ , podem ser computados verificando que pela definição de δ_i tem-se:

$$\delta_{i(c.p)} = \frac{n_{ci}}{n_{\rho i}} - 1 = \frac{n_{ci} \cdot n_{vi}}{n_{\rho i} \cdot n_{vi}} - 1 = \alpha_{i(c.v)} \alpha_{i(v.p)} - 1 \dots\dots [4.5.]$$

onde $\alpha_{i(v.p)}$ é formalmente idêntico a um fator de fracionamento isotópico, da fase vapor v que está sendo considerada, relativo à referência ρ adotada.

É necessário enfatizar que, pela arbitrariedade existente na escolha de tal referência, $\alpha_{i(v.p)}$ não é, em geral, um parâmetro termo dinâmico real dado que não existe necessariamente um processo, ou um ciclo de processos, físico-químicos entre a fase vapor v e a referência p que determine a relação entre as correspondentes razões isotópicas fornecida por $\alpha_{i(v.p)}$. As mesmas considerações valem ao escrever formalmente:

$$\delta_{i(c.p)} = \alpha_{i(c.p)} - 1 \quad \dots\dots\dots (4.6.)$$

Para não criar maiores confusões conceituais do que o necessário, fatores deste tipo serão denominados "fator de enriquecimento isotópico", reservando o termo "fator de fracionamento" somente aos casos em que exista um processo físico-químico, bem definido, responsável pelo fracionamento isotópico observado.

Os valores fornecidos pelos (4.5.) ou (4.6.) dependem evidentemente da específica referência adotada. Considere-se, por exemplo, a seguinte situação: seja dada uma massa líquida inicial m_{l0} em equilíbrio, a uma temperatura T_1 , com uma massa de vapor m_v formada, por um processo de evaporação isotérmico quasestático, da própria massa líquida e tal que $m_v \ll m_{l0}$; isolamos agora uma parcela m'_v deste vapor, cuja composição isotópica é caracterizada por enriquecimentos relativos ao líquido original dados pela (4.1.), e passamos a considerar um processo de condensação isotérmica quasestática, a uma temperatura T_2 deste vapor. Por quanto já visto, a composição isotópica do condensado, será caracterizada pelos enriquecimentos relativos ao vapor dados pela (4.4.), desde que $m_c \ll m'_v$.

Tomando-se como referência a massa líquida l_0 da qual o va por originou-se, os enriquecimentos do condensado c relativos ao líquido l_0 serão dados pela expressão:

$$\delta_i(c.l_0) = \alpha_i(c.v) \alpha_i(v.l_0) - 1 \quad \dots\dots\dots (4.7.)$$

Na Tabela 4.3. são apresentados os valores de (4.7.) para as espécies isotópicas H_2O e $H_2^{18}O$.

Pela (4.7.) verifica-se que:

$$\delta_i(c.l_0) = 0$$

quando

$$\alpha_i(c.v) \alpha_i(v.l_0) = 1$$

isto é:

$$\alpha_i(c.v) = \alpha_i(l_0.v)$$

Isto significa que o condensado c terá uma composição isotópica igual àque la do líquido inicial l_0 , se e somente se, a temperatura de condensação T_2 for igual à temperatura de evaporação T_1 , à qual originou-se a parcela de vapor v, face a dependência da temperatura dos fatores de fracionamento i sotópico.

Analisando os dados da Tabela 4.3. observa-se que a composição isotópica do condensado é praticamente constante por valores fixos de $\Delta T = T_1 - T_2$, isto é, da diferença entre a temperatura de evaporação T_1 e da temperatura de condensação T_2 ; na Tabela 4.4. os valores médios

Tabela 4.3. Enriquecimentos isotópicos, em ‰, das espécies isotópicas $H_2^{18}O$ (a) e HDO (b) no condensado final relativos ao líquido original após processos isotérmicos quasestáticos de evaporação a uma temperatura T_1 (°C) e de condensação a uma temperatura T_2 (°C).

T_2 \ T_1	0		5		10		15		20		25		30	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	0,00	0,0	0,52	6,9	1,00	13,3	1,47	19,4	1,91	25,1	2,32	30,5	2,72	35,6
5	-0,51	-6,8	0,00	0,0	0,49	6,4	0,95	12,5	1,39	18,2	1,81	23,5	2,20	28,6
10	-1,00	-13,2	-0,49	-6,4	0,00	0,0	0,46	6,0	0,90	11,7	1,32	17,0	1,71	22,0
15	-1,46	-19,0	-0,95	-12,3	-0,46	-6,0	0,00	0,0	0,44	5,6	0,85	10,9	1,25	15,9
20	-1,90	-24,5	-1,39	-17,8	-0,90	-11,5	-0,44	-5,6	0,00	0,0	0,42	5,3	0,81	10,2
25	-2,32	-29,6	-1,80	-23,0	-1,32	-16,7	-0,85	-10,8	-0,42	-5,2	0,00	0,0	0,39	4,9
30	-2,71	-34,4	-2,20	-27,8	-1,71	-21,5	-1,25	-15,7	-0,81	-10,1	-0,39	-4,9	0,00	0,0

dos enriquecimentos isotópicos do condensado final, relativos ao líquido original, estão associados aos vários valores de $\Delta T = T_1 - T_2$.

Tabela 4.4. Enriquecimentos isotópicos do condensado final, relativos ao líquido original l_0 , em função de $\Delta T = T_1 - T_2$.

ΔT (°C)	δ_{18} (‰/‰)	δ_D (‰/‰)
-25	-2,26	-28,7
-20	-1,80	-23,0
-15	-1,35	-20,6
-10	-0,90	-11,2
-5	-0,45	-5,8
0	0,00	0,0
5	0,45	5,9
10	0,90	11,8
15	1,36	17,6
20	1,81	23,6
25	2,26	29,7

Segundo este modelo, portanto, toda vez que a temperatura de condensação T_2 for maior que a temperatura de evaporação T_1 ($\Delta T < 0$), a composição isotópica do condensado final resulta empobrecida nas espécies isotópicas pesadas.

A representação gráfica num plano $\delta_{18} \times \delta_D$ (Figura 4.1.)

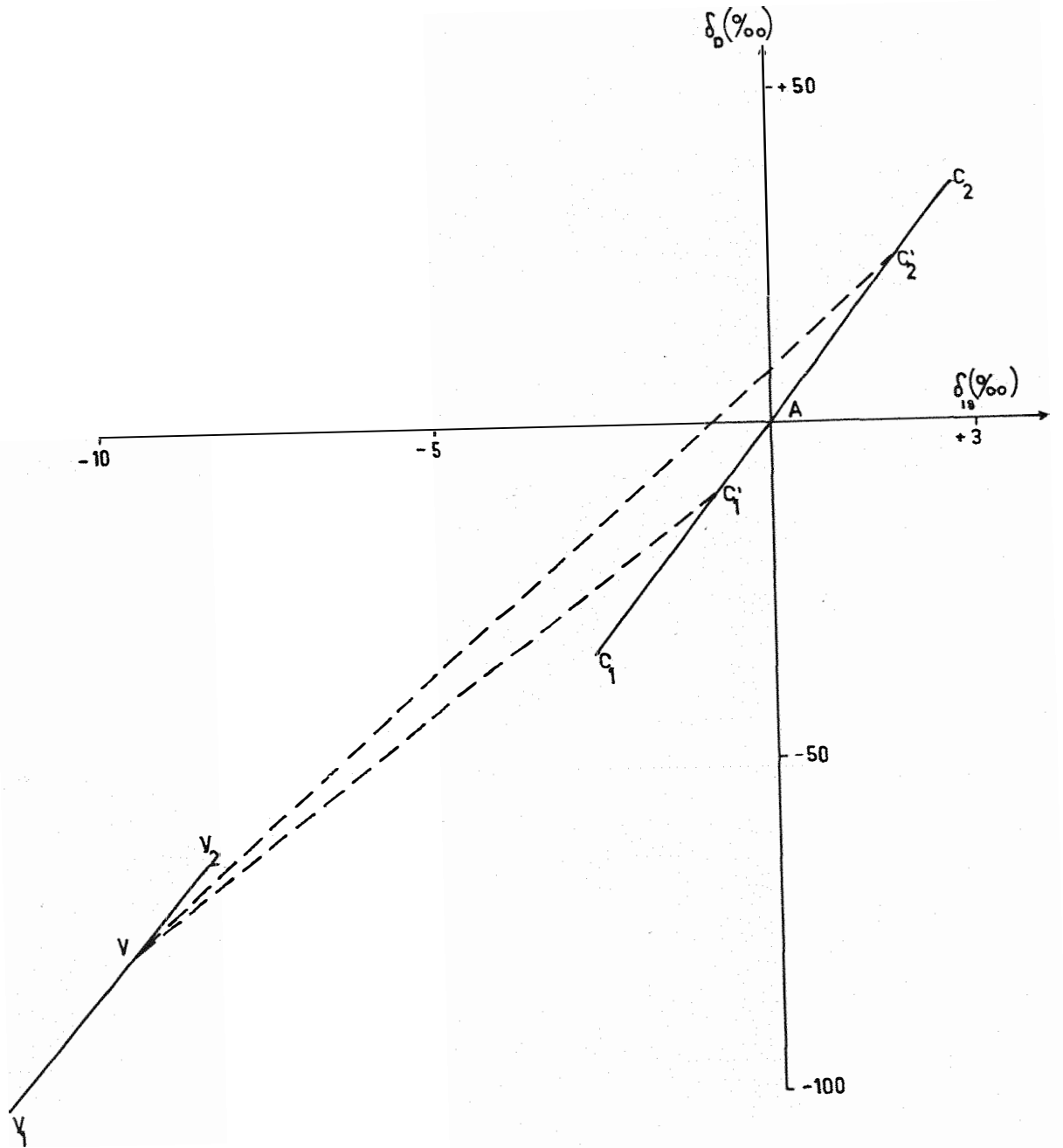


Fig. 4.1 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CONDENSADO ($c_1 c_2$) EM EQUILÍBRIO COM O VAPOR ($v_1 v_2$)

dos valores apresentados na Tabela 4.3., mostra ainda uma vez, uma acentuada relação linear entre os enriquecimentos isotópicos: a reta de regressão linear possui coeficientes angulares e lineares iguais a $b = 12,9$ e $a = 0,05$, respectivamente. Pelas aproximações feitas nas computações, pode-se verificar que o coeficiente linear a não é significativamente diferente de 0.

O fato da reta passar pela origem do plano $\delta_{18} \times \delta_D$ é consequência do fato de ter-se utilizado como referência o líquido l_0 do qual o vapor v foi originado e pelas hipóteses do modelo adotado, em particular pela hipótese $m_{l_0} \ll m_v \ll m_c$.

Caso os enriquecimentos isotópicos fossem computados relativamente a uma genérica referência ρ os coeficientes da reta de regressão linear seriam modificados. Com efeito, pode-se escrever que:

$$\delta_D(c.l_0) = a + b \delta_{18}(c.l_0) \dots\dots\dots (4.8.)$$

enquanto que pelas definições dos δ tem-se:

$$\delta_D(c.\rho) = \delta_D(c.l_0) (1 + \delta_{D(l_0.\rho)}) + \delta_{D(l_0.\rho)} \dots\dots (4.9.)$$

e

$$\delta_{18}(c.\rho) = \delta_{18}(c.l_0) (1 + \delta_{18(l_0.\rho)}) + \delta_{18(l_0.\rho)} \dots\dots (4.10.)$$

onde os $\delta_{i(l_0.\rho)}$ são os enriquecimentos da espécie isotópica i do líquido l_0 relativos à referência ρ .

Substituindo (4.9.) e (4.10.) em (4.8.), obtem-se:

$$\delta_D(c.\rho) = a' + b' \delta_{18}(c.\rho)$$

onde

$$a' = a + \delta_{D(l_0, \rho)} (1 + a) - b \delta_{18(l_0, \rho)} \frac{1 + \delta_{D(l_0, \rho)}}{1 + \delta_{18(l_0, \rho)}}$$

e

$$b' = b \frac{1 + \delta_{D(l_0, \rho)}}{1 + \delta_{18(l_0, \rho)}}$$

Para que $a' = a$ e $b' = b$ deveria ser verificada uma das seguintes relações:

$$a = b - 1 \quad \dots\dots\dots (4.11.)$$

ou

$$\delta_{D(l_0, \rho)} = \delta_{18(l_0, \rho)} = 0 \quad \dots\dots\dots (4.12.)$$

A (4.12.) simplesmente indica a óbvia condição de que o líquido l_0 e a referência ρ deveriam possuir a mesma composição isotópica; a (4.11.) de outro lado requer que:

$$\delta_{D(c, l_0)} + 1 = b (\delta_{18(c, l_0)} + 1)$$

que pela definição dos δ se reduz a:

$$\frac{\alpha_{D(c, l_0)}}{\alpha_{18(c, l_0)}} = b \quad \dots\dots\dots (4.13.)$$

isto é, o coeficiente angular deveria ser exatamente igual a razão entre os fatores de enriquecimento entre a fase c e o líquido l_0 das espécies isotópicas consideradas. Mas ao mesmo tempo deveria ser, também:

$$\frac{\alpha_{D(c, \rho)}}{\alpha_{18(c, \rho)}} = b \quad \dots\dots\dots (4.13'.)$$

A (4.13.) e (4.13'.) podem ser sintetizadas, requerendo que:

$$\delta_D(\ell_0.\rho) = \delta_{18}(\ell_0.\rho) \dots\dots\dots (4.14.)$$

que inclui como caso particular a (4.12.).

A (4.14.) impõe um vínculo bem definido à composição isotópica da referência ρ relativa ao líquido ℓ_0 ; resulta portanto impossível encontrar uma referência ρ pela qual a (4.14.) é verificada por líquidos ℓ_0 que difiram arbitrariamente um do outro na composição isotópica.

Nas Figuras 4.1. e 4.2. é dada uma representação gráfica de quanto discutido até o momento.

A partir de uma fase líquida primária, aqui assumida como referência, cuja composição isotópica é portanto apresentada pelo ponto A na origem do plano $\delta_{18} \times \delta_D$ (Figura 4.1.), o vapor formado numa evaporação isotérmica quasestática possui uma composição isotópica, representada pelo segmento V_1V_2 , que depende da temperatura de evaporação T_1 ; ao aumentar a tal temperatura, o segmento V_1V_2 é varrido no sentido $V_1 \rightarrow V_2$. Uma parcela genérica de tal vapor, cuja composição isotópica é, por exemplo, caracterizada pelo ponto V ($T_1 = 20^\circ C$), submetida a uma condensação isotérmica quasestática fornecerá um condensado cuja composição isotópica é representada pelo segmento $C'_1C'_2$, que será função da temperatura T_2 de condensação. Ao aumentar da temperatura de condensação, o segmento $C'_1C'_2$ é varrido no sentido $C'_2 \rightarrow C'_1$. O segmento C_1C_2 representa as possíveis composições isotópicas reportadas na Tabela 4.3..

Caso o líquido primário não seja assumido como referência

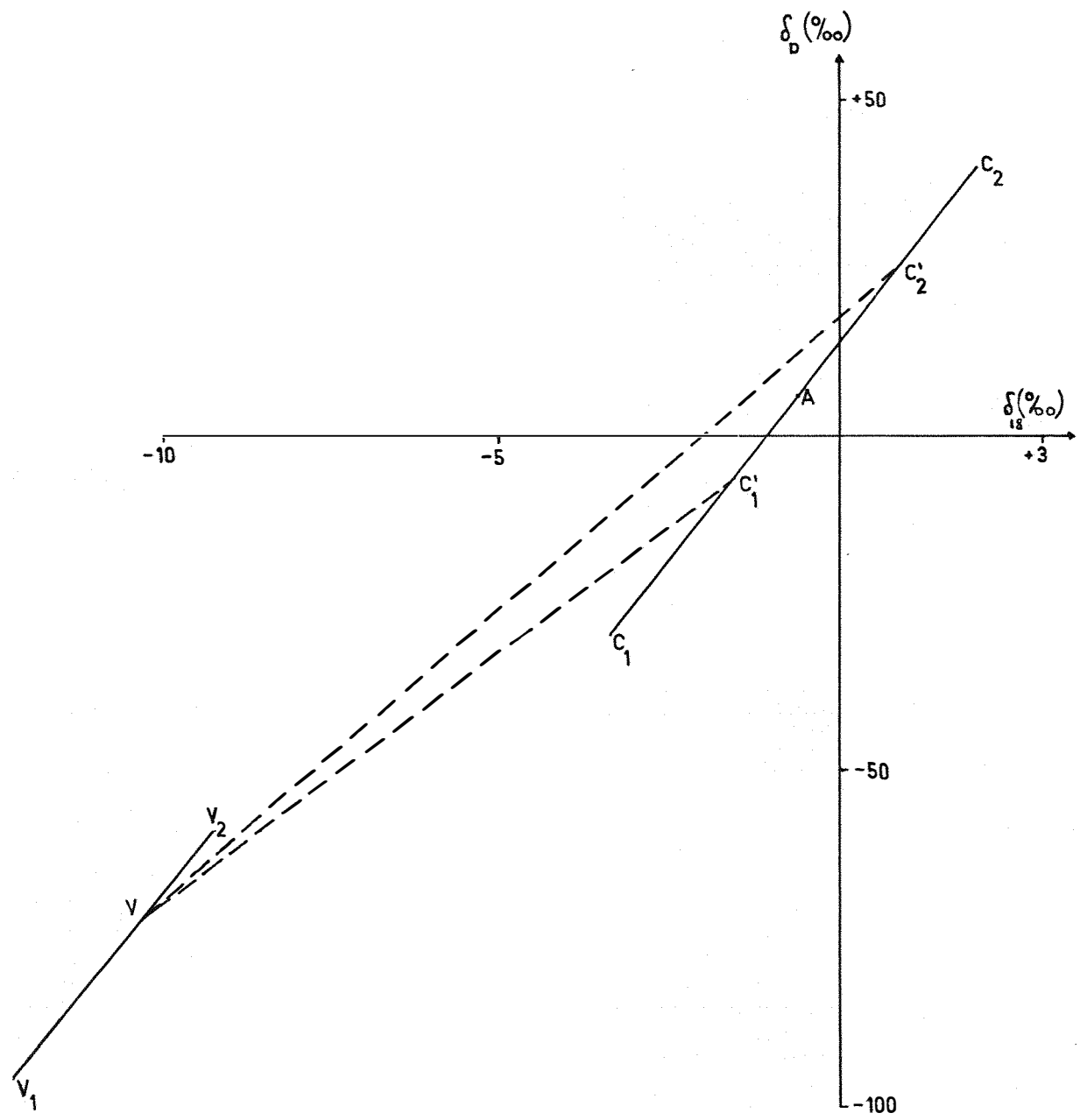


Fig. 4.2 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CONDENSADO ($C_1 C_2$) EM EQUILIBRIO COM O VAPOR ($V_1 V_2$).

e não seja válida a relação (4.14.) entre a sua composição isotópica e aquela da nova referência, obtem-se a situação representada na Figura 4.2., na qual utilizamos os mesmos símbolos da Figura 4.1.. A reta de regressão do condensado não passa pela origem, dado que, obviamente, tem que passar pelo ponto A e portanto apresenta um coeficiente linear apreciavelmente diferente de zero.

4.2. A influência das variações de massa

Uma das hipóteses feita no modelo precedente, concerne a relação entre as massas de condensado m_c , de vapor m_v e de líquido inicial $m_{\ell 0}$; as fórmulas encontradas são aplicáveis quando $m_c \ll m_v \ll m_{\ell 0}$.

Enquanto a relação $m_v \ll m_{\ell 0}$ é verificada na natureza para o vapor formado das massas oceânicas, a relação $m_c \ll m_v$ não é em geral válida.

O efeito que o relaxamento da condição $m_c \ll m_v$ tem sobre o modelo, pode ser calculado, aplicando as relações de conservação de massa e de composição isotópica do sistema.

Considere-se por exemplo, a espécie isotópica $H_2^{18}O$; a quantidade inicial de $H_2^{18}O$ contida no vapor será dada por:

$$Q_{18}^0(v) = R_{18}^0(v) Q_v^0$$

onde R é a concentração de $H_2^{18}O$ e Q a quantidade de água contida no vapor no instante inicial. Num instante genérico, a quantidade total de $H_2^{18}O$, presente nas fases vapor (v) e condensada (c) será dada por:

$$Q_{18} = R_{18(v)} Q_v + R_{18(c)} Q_c$$

Dado que a quantidade total de $H_2^{18}O$ é constante, temos:

$$R_{18(v)}^0 Q_v^0 = R_{18(v)} Q_v + R_{18(c)} Q_c \dots\dots\dots (4.15.)$$

Introduzindo o parâmetro:

$$F_v = \frac{Q_v}{Q_v^0} = 1 - \frac{Q_c}{Q_v^0} \dots\dots\dots (4.16.)$$

que representa a fração de água que permanece na fase vapor, pode-se escrever:

$$R_{18(v)}^0 = R_{18(v)} F_v + R_{18(c)} (1 - F_v)$$

isto é,

$$\frac{R_{18(c)}}{R_{18(v)}^0} = (1 - \frac{R_{18(v)}}{R_{18(v)}^0} F_v) \frac{1}{1 - F_v} \dots\dots\dots (4.17.)$$

De outro lado, pela (4.15.)

$$\frac{R_{18(c)}}{R_{18(v)}} = (\frac{R_{18(v)}^0}{R_{18(v)}} - F_v) \frac{1}{1 - F_v} \dots\dots\dots (4.18.)$$

Mas admitindo que o processo de condensação seja isotérmico, quasestático, tem-se que:

$$\frac{R_{18(c)}}{R_{18(v)}} = \alpha'_{18(c.v)} \dots\dots\dots (4.19.)$$

é o fator de fracionamento instantâneo entre a fase condensada e vapor expressa em função das concentrações.

Portanto, introduzindo a equação (4.1g.) em (4.18.), tem-se:

$$\frac{R_{18}(v)}{R_{18}(v)^0} = (1 - F_v) \alpha'_{18}(c.v) + F_v \dots\dots\dots (4.20.)$$

e introduzindo a equação (4.20.) na (4.17.):

$$\frac{R_{18}(c)}{R_{18}(v)^0} = \left[1 - \frac{F_v}{(1 - F_v) \alpha'_{18}(c.v) + F_v} \right] \frac{1}{1 - F_v} =$$

$$= \frac{\alpha'_{18}(c.v)}{(1 - F_v) \alpha'_{18}(c.v) + F_v}$$

Formalmente,

$$\frac{R_{18}(c)}{R_{18}(v)^0} = \alpha'_{18}(c.v_0)$$

é o fator de enriquecimento entre a fase condensada e o vapor inicial v_0 .

Pode-se portanto escrever:

$$\alpha'_{18}(c.v_0) = \frac{\alpha'_{18}(c.v)}{(1 - F_v) \alpha'_{18}(c.v) + F_v} \dots\dots\dots (4.21.)$$

e pela (4.20.):

$$\alpha'_{18}(v.v_0) = \frac{1}{(1 - F_v) \alpha'_{18}(c.v) + F_v} \dots\dots\dots (4.22.)$$

As relações (4.21.) e (4.22.) fornecem os fatores de enriquecimento da fase condensada e vapor relativos ao vapor inicial, em fun-

ção do fator de fracionamento instantâneo entre as fases condensada e vapor, assim como da fração de vapor residual.

Pela (4.21.), fazendo $F_v \rightarrow 1$

$$\alpha'_{18}(c.v_0) \rightarrow \alpha'_{18}(c.v)$$

portanto o fator de enriquecimento entre a fase condensada e o vapor inicial coincide com o fator de fracionamento instantâneo, reencontrando-se os resultados do modelo de aproximação zero; de outro lado, fazendo $F_v \rightarrow 0$,

$$\alpha'_{18}(c.v_0) \rightarrow 1$$

ou: a composição isotópica da fase condensada é igual a composição do vapor inicial, como deve obviamente ser, dado que a relação $F_v = 0$ indica que todo vapor condensou-se.

Querendo os valores de δ relativos ao líquido inicial, pode-se escrever formalmente:

$$\delta'_{18}(c.l_0) = \alpha'_{18}(c.v_0) \alpha'_{18}(v_0.l_0) - 1 \dots\dots\dots (4.21'.)$$

e

$$\delta'_{18}(v.l_0) = \alpha'_{18}(v.v_0) \alpha'_{18}(v_0.l_0) - 1 \dots\dots\dots (4.22'.)$$

onde os δ' são computados em função das concentrações isotópicas.

Dado que, a diferença entre os α' e os α é da mesma ordem de tamanho do desvio quadrático médio, associado à forma analítica de α por nós utilizada, é possível formalmente, eliminar o traço dos α' e

dos δ' e passar de parâmetros definidos em função de concentrações isotópicas a parâmetros definidos em função de razões isotópicas.

Nesta aproximação, a relação (4.21!) pode ser comparada com a equação:

$$\delta_c^* = \frac{1}{\alpha_0} \frac{1}{\epsilon F_v + 1} - 1 \dots\dots\dots (4.23.)$$

onde

$$\epsilon = \frac{1}{\alpha} - 1$$

apresentada por *DANSGAARD (1964)*; na simbologia deste autor, o fator de fracionamento α é um $\alpha_{(c.v)}$ e o fator α_0 é definido como sendo o valor de α no início do processo; além disto *DANSGAARD* afirma que a fórmula é válida caso a primeira pequena quantidade de condensado possua um enriquecimento isotópico δ_c^* , relativo ao líquido inicial, nulo.

Mas, quando a quantidade de condensado é pequena ($F_v \rightarrow 1$), o enriquecimento isotópico relativo ao líquido inicial coincide com os valores obtidos no modelo de aproximação zero já apresentado, segundo o qual o enriquecimento isotópico relativo ao líquido inicial é nulo se e somente se as temperaturas de evaporação e condensação coincidem. A afirmação de *DANSGAARD*; portanto, contém implicitamente a hipótese de igualdade entre tais temperaturas, hipótese desnecessária ao modelo na presente formulação.

Também a afirmação que α_0 seja o valor de α no início do processo, tende a gerar algumas confusões, dado que no texto citado (*DANSGAARD, 1964*) não é claro se se trata do processo de condensação ou do

início do ciclo evaporação-condensação-precipitação.

Reescrevendo a equação (4.23.), tem-se que:

$$\delta_c^* = \frac{1}{\alpha_0} \frac{1}{(1 - F_v)\alpha + F_v} - 1 \quad \dots\dots\dots (4.23'.)$$

e o confronto com as relações (4.21'.) e (4.21.) nos fornece as seguintes relações com os símbolos aqui utilizados:

$$\alpha \rightarrow \alpha_{(c.v)} \quad \text{e} \quad \alpha_0 \rightarrow \alpha_{(l_0.v_0)}$$

Portanto, α_0 é o fator de fracionamento entre o líquido e o vapor iniciais, durante o processo de evaporação, enquanto α é o fator de fracionamento instantâneo entre a fase condensada e o vapor durante o processo de condensação.

Alguns valores fornecidos pela (4.21'.) são reportados nas Tabelas 4.5. - 4.7. por diferentes valores da fração de vapor residual F_v .

Na Tabela 4.8. são apresentados os enriquecimentos médios em função de ΔT , que é a diferença entre a temperatura de evaporação T_1 e de condensação T_2 .

Os enriquecimentos relativos ao líquido original dependem agora também do valor de F_v , resultando sempre mais negativos ao diminuir de F_v ; enriquecimentos positivos podem aparecer somente quando a temperatura de condensação T_2 for suficientemente menor de que a temperatura de evaporação T_1 . É necessário notar, também, que a variabilidade dos enriquecimentos isotópicos, por um dado valor de ΔT , é superior àquela observável na Tabela 4.3. e tende a aumentar quanto menor for F_v .

Tabela 4.5. Enriquecimentos isotópicos médio, em ‰, quando o vapor é formado por evaporação isotérmica quaseestática a uma temperatura T_1 (°C), das espécies isotópicas $H_2^{18}O$ (a) e HDO (b) na fase líquida condensada por processo isotérmico quaseestático a uma temperatura T_2 (°C) em equilíbrio com o vapor, quando a fração de vapor residual é $F_V = .90$.

$T_2 \backslash T_1$	0		5		10		15		20		25		30	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	-1,17	-11,1	-0,66	-4,3	-0,17	+2,1	+0,30	+8,1	+0,73	+13,8	+1,15	+19,1	+1,55	+24,1
5	-1,63	-17,1	-1,12	-10,4	-0,63	-4,0	-0,17	+2,0	+0,27	+7,6	+0,69	+12,4	+1,08	+17,4
10	-2,07	-22,7	-1,56	-16,0	-1,07	-9,7	-0,61	-3,7	-0,17	+1,9	+0,25	+7,2	+0,64	+12,1
15	-2,49	-27,4	-1,97	-21,2	-1,48	-14,9	-1,02	-9,0	-0,58	-3,5	-0,17	+1,8	+0,23	+6,7
20	-2,88	-32,8	-2,37	-26,1	-1,88	-19,9	-1,42	-14,0	-0,98	-8,4	-0,56	-3,2	-0,17	+1,7
25	-3,25	-37,3	-2,74	-30,7	-2,25	-24,4	-1,79	-18,6	-1,35	-13,1	-0,94	-7,9	-0,54	-3,0
30	-3,61	-41,5	-3,09	-34,9	-2,61	-28,7	-2,15	-22,9	-1,71	-17,4	-1,29	-12,2	-0,90	-7,4

Tabela 4.6. Enriquecimentos isotópicos médios, em ‰, quando o vapor é formado por evaporação isotérmica quasestática a uma temperatura T_1 (°C), das espécies isotópicas $H_2^{18}O$ (a) e H_2O (b) na fase líquida condensada por processo isotérmico quasestático a uma temperatura T_2 (°C) em equilíbrio com o vapor, quando a fração de vapor residual é $F_v = .80$.

T_2	0		5		10		15		20		25		30	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	-2,34	-22,0	-1,82	-15,3	-1,34	-8,9	-0,88	-3,0	-0,44	+2,6	-0,02	+7,9	+0,37	+12,9
5	-2,75	-27,2	-2,23	-20,5	-1,75	-14,2	-1,29	-8,3	-0,85	-2,7	-0,43	+2,5	-0,04	+7,5
10	-3,14	-32,1	-2,62	-25,4	-2,14	-19,2	-1,68	-13,3	-1,24	-7,7	-0,82	-2,5	-0,43	+2,4
15	-3,15	-36,6	-2,99	-30,0	-2,51	-23,8	-2,04	-17,9	-1,61	-12,4	-1,14	-7,2	-0,80	-2,3
20	-3,85	-40,8	-3,34	-34,3	-2,85	-28,1	-2,39	-22,2	-1,96	-16,7	-1,54	-11,5	-1,14	-6,7
25	-4,19	-44,8	-3,67	-38,2	-3,19	-32,1	-2,72	-26,3	-2,29	-20,8	-1,87	-15,6	-1,48	-10,8
30	-4,50	-48,5	-3,99	-42,0	-3,50	-35,8	-3,04	-30,0	-2,60	-24,6	-2,19	-19,4	-1,79	-14,6

Tabela 4.7. Enriquecimentos isotópicos médios, em ‰, quando o vapor é formado por evaporação isotópica quasestática a uma temperatura T_1 (°C), das espécies isotópicas $H_2^{18}O$ (a) e HDO (b) na fase líquida condensada por processo isotérmico quasestático a uma temperatura T_2 (°C) em equilíbrio com o vapor, quando a fração de vapor residual é $F_v = .50$.

T_1 T_2	0		5		10		15		20		25		30	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	-5,83	-53,2	-5,32	-46,7	-4,83	-40,5	-4,37	-34,8	-3,93	-29,4	-3,52	-24,2	-3,12	-19,4
5	-6,08	-56,2	-5,57	-49,8	-5,08	-43,7	-4,62	-37,9	-4,19	-32,5	-3,77	-27,4	-3,38	-22,6
10	-6,32	-59,1	-5,81	-52,7	-5,32	-46,6	-4,86	-40,8	-4,43	-35,4	-4,01	-30,4	-3,62	-25,6
15	-6,55	-61,8	-6,04	-55,4	-5,55	-49,3	-5,09	-43,6	-4,66	-38,2	-4,24	-33,1	-3,85	-28,4
20	-6,77	-64,3	-6,25	-57,9	-5,77	-51,8	-5,31	-46,8	-4,87	-40,8	-4,46	-35,7	-4,07	-31,0
25	-6,97	-66,7	-6,46	-60,3	-5,98	-54,2	-5,52	-48,5	-5,08	-43,2	-4,67	-38,2	-4,27	-33,4
30	-7,17	-68,9	-6,66	-62,5	-6,17	-56,5	-5,71	-50,8	-5,28	-45,5	-4,86	-40,4	-4,47	-35,7

Tabela 4.8. Enriquecimentos relativos da fase condensada relativos ao líquido primário, em função de ΔT .

ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	$F_V = .90$		$F_V = .80$		$F_V = .50$	
	δ_{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δ_D ($^{\circ}/\text{oo}$)	δ_{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δ_D ($^{\circ}/\text{oo}$)	δ_{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δ_D ($^{\circ}/\text{oo}$)
-25	-3,17	-36,1	-4,09	-43,4	-6,82	-66,7
-20	-2,74	-30,7	-3,67	-38,3	-6,47	-63,0
-15	-2,31	-25,4	-3,27	-33,3	-6,13	-59,5
-10	-1,89	-20,0	-2,87	-28,3	-5,80	-55,4
-5	-1,46	-16,6	-2,47	-24,3	-5,47	-48,3
0	-1,03	-9,2	-2,06	-18,3	-5,15	-44,5
5	-0,60	-3,6	-1,65	-13,0	-4,79	-40,0
10	-0,17	1,9	-1,24	-6,8	-4,45	-35,8
15	0,26	7,4	-0,84	-2,6	-4,11	-31,6
20	0,68	12,9	-0,43	2,5	-3,78	-27,5
25	1,12	18,5	-0,03	7,7	-3,45	-23,4

A análise da relação δ_D e δ_{18} mostra, também neste caso, uma marcada correlação linear; as retas de regressão possuem coeficientes lineares e angulares, respectivamente, de $a = 1,2$ e $b = 12,8$ para $F_V = .90$ e $a = 7,8$ e $b = 12,5$ quando $F_V = .80$. Pode-se observar que, mesmo quando a referência é o próprio líquido inicial, o coeficiente linear da reta de regressão não é nulo, assumindo valores sempre mais positivos ao diminuir de F_V . Considerando a dependência das (4.21'.) e (4.22'.) da fração de

vapor residual, F_v , para os valores fixos de T_1 e T_2 , obtemos os resultados da Tabela 4.9., representados gráficamente na Figura 4.3.

Analisando a Figura 4.3., observa-se que a partir de um vapor de composição $A(T_1 = 0^\circ\text{C})$, os enriquecimentos isotópicos do condensado final distribuem-se, ao variar de F_v , ao longo da linha b quando a temperatura de condensação for $T_2 = 0^\circ\text{C}$ e ao longo da linha a quando $T_2 = 30^\circ\text{C}$. Por valores de T_2 intermediários os enriquecimentos isotópicos do condensado serão representados por pontos contidos no setor triangular delimitados por tais linhas e cujo terceiro lado corresponde aos valores fornecidos pela (4.7.). A posição específica dependerá, além de T_2 , do valor de F_v : aumentando a fração residual do vapor, o condensado resulta mais rico em isótopos pesados.

Uma distribuição, mais ou menos casual, de pontos no setor triangular poderá evidenciar uma apreciável correlação linear entre os δ_D e os δ_{18} ; o coeficiente angular de tal correlação poderá ser em geral intermediário entre as declividades da reta a e da reta b , cujos coeficientes angulares valem aproximadamente 7,5 e 8,7. As mesmas considerações podem ser aplicadas ao caso em que o vapor inicial seja formado a uma temperatura $T_1 = 30^\circ\text{C}$ (linhas c e d para $T_2 = 30^\circ\text{C}$ e $T_2 = 0^\circ\text{C}$ respectivamente); as pendências limites seriam agora 8,9 (linha d) e 7,8 (linha c).

A diferença mais importante entre as duas situações é que, enquanto os valores obtidos a partir de um vapor formado à temperatura $T_1 = 0^\circ\text{C}$, forneceriam sistematicamente um coeficiente linear negativo; os valores obtidos a partir de um vapor formado a 30°C forneceriam um coeficiente linear positivo.

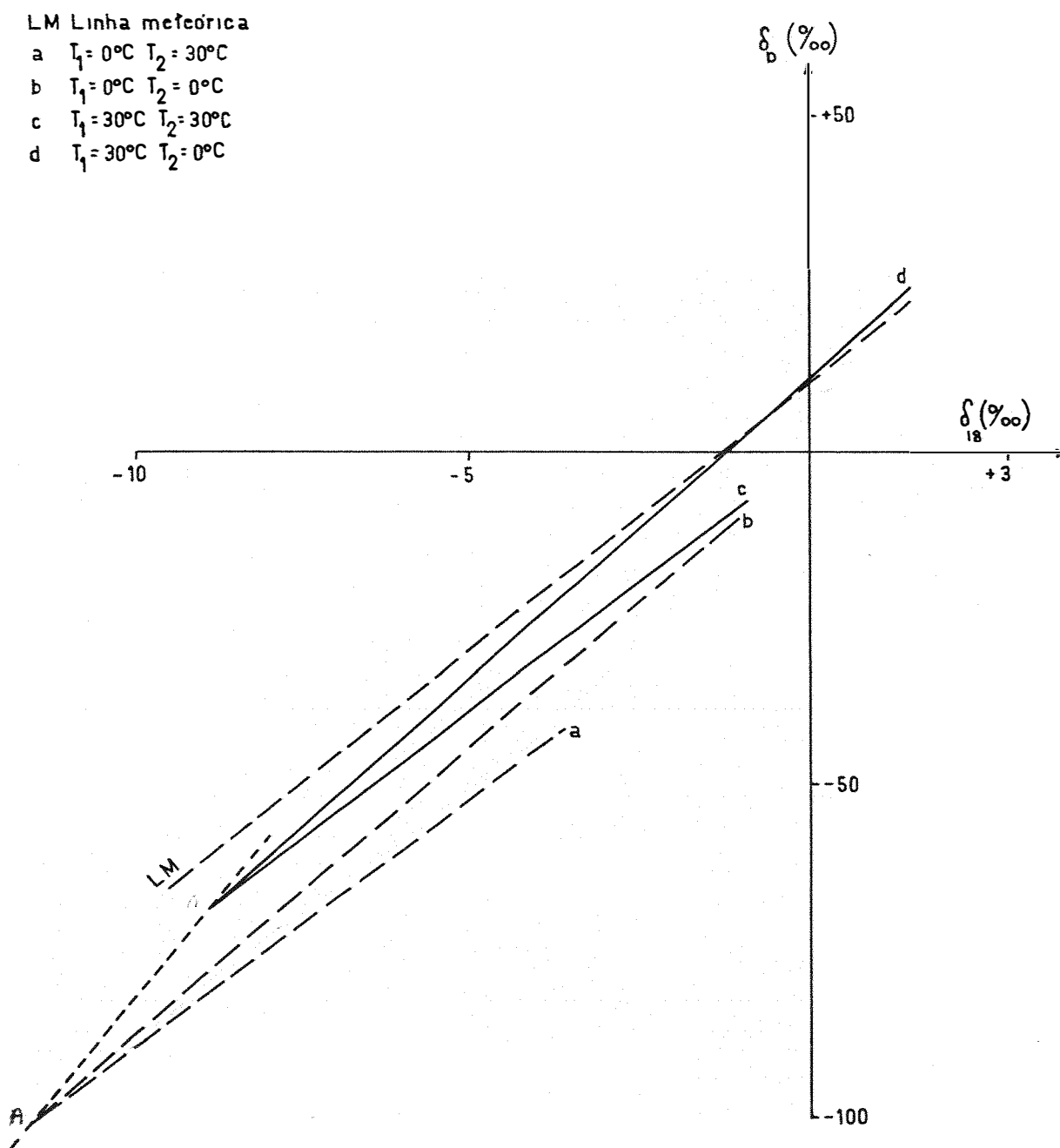


Fig. 4.3 EFEITO DE MASSA SOBRE A COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CONDENSADO EM EQUILÍBRIO COM O VAPOR.

Tabela 4.9. Efeito de massa sobre os enriquecimentos isotópicos (em ‰) das espécies $H_2^{18}O$ (a) e HDO (b) por várias temperaturas de evaporação $T_1(^{\circ}C)$ e de condensação $T_2(^{\circ}C)$, quando as fases vapor e líquida estão em equilíbrio.

F_v	$T_1 = 0$		$T_1 = 0$		$T_1 = 30$		$T_1 = 30$	
	$T_2 = 0$		$T_2 = 30$		$T_2 = 0$		$T_2 = 30$	
	a	b	a	b	a	b	a	b
.90	-1,17	-11,1	-3,61	-41,5	+1,55	+24,1	-0,90	-7,4
.80	-2,34	-22,0	-4,50	-48,8	-0,38	+12,9	-1,79	-14,6
.70	-3,50	-32,6	-5,39	-55,4	-0,79	+1,9	-2,69	-21,7
.60	-4,67	-43,0	-6,28	-62,2	-1,96	-8,9	-3,58	-28,8
.50	-5,83	-53,2	-7,17	-68,0	-3,12	-19,4	-4,47	-35,7
.40	-6,98	-63,1	-8,05	-75,5	-4,18	-29,7	-5,36	-42,5
.30	-8,14	-72,9	-8,94	-82,0	-5,44	-39,9	-6,24	-49,3
.20	-9,29	-82,4	-9,82	-88,4	-6,59	-49,7	-7,13	-55,9
.10	-10,44	-91,8	-10,70	-94,7	-7,75	-59,4	-8,01	-62,5
.00	-11,58	-101,0	-11,58	-101,0	-8,90	-68,9	-8,90	-68,9

Observando que no primeiro caso $T_1 \leq T_2$ e que no segundo caso $T_1 \geq T_2$, podemos generalizar os resultados, afirmando que, quando a temperatura de condensação for menor de que a temperatura de evaporação a correlação entre os enriquecimentos isotópicos tende a fornecer uma reta de regressão com um coeficiente linear positivo, que aumenta quanto maior for a diferença entre tais temperaturas. Os coeficientes angulares ten-

dem a diminuir ao aumentar de T_1 , mas a variação é bastante reduzida, não afastando-se praticamente do valor 8.

4.3. O fracionamento isotópico num sistema aberto: o modelo de Rayleigh

Nos modelos apresentados, o equilíbrio termodinâmico entre as fases vapor e condensado estende-se a toda a massa do sistema; a remoção, total ou parcial, de uma das fases perturbará tal estado de equilíbrio. Para determinar o efeito sobre as composições isotópicas destas perturbações, vamos analisar o modelo de condensação baseado sobre o tratamento dado por *RAYLEIGH (1902)* às transições de fase.

Considerando portanto um processo isotérmico quaseestático da condensação; a partir de uma certa quantidade de vapor inicial Q_v^0 , e admitindo que a fase condensado seja removida logo que se formar, a quantidade da espécie isotópica $H_2^{18}O$, por exemplo, presente na fase vapor, será num instante genérico dada pela:

$$Q_{18v} = Q_v R_{v18} \dots\dots\dots (4.24.)$$

onde Q_v é a quantidade de vapor residual no instante considerado e R_{v18} a concentração de $H_2^{18}O$ na fase vapor.

Uma condensação infinitesimal, acompanhada pela remoção imediata do condensado, induz uma variação da quantidade de $H_2^{18}O$ na fase vapor de:

$$d Q_{v18} = R_{v18} d Q_v + Q_v d R_{v18} \dots\dots\dots (4.25.)$$

Pela hipótese de que o processo é quasestático, a composição isotópica do condensado será tal que:

$$R'_{c18} = R_{v18} \alpha'_{18}(c.v) \dots\dots\dots (4.26.)$$

portanto a quantidade de $H_2^{18}O$ que condensou será dada pela:

$$d Q_{c18} = -R_{v18} \alpha'_{18}(c.v) d Q_v \dots\dots\dots (4.27.)$$

Mas, pela conservação das espécies isotópicas presentes, tem-se que:

$$d Q_{c18} = -d Q_{v18}$$

isto é:

$$R_{v18} \alpha'_{18}(c.v) d Q_v = R_{v18} d Q_v + Q_v d R_{v18}$$

que pode ser escrita:

$$(\alpha'_{18}(c.v) - 1) \frac{d Q_v}{Q_v} = \frac{d R_{v18}}{R_{v18}} \dots\dots\dots (4.28.)$$

Considerando o processo isotérmico, é possível integrar diretamente a (4.28.), obtendo:

$$R_{v18} = R_{v18}^0 \frac{F_v^{\alpha'_{18}(c.v)}}{F_v} \dots\dots\dots (4.29.)$$

onde R_{v18}^0 é a concentração de $H_2^{18}O$ no vapor inicial e

$$F_v = \frac{Q_v}{Q_v^0}$$

é a fração de vapor residual.

A (4.29.) fornece portanto a concentração isotópica na fase vapor, após que uma fração $F_c = 1 - F_v$ de vapor condensou.

Pelas (4.26.) e (4.29.) tem-se que:

$$R'_{c18} = R^0_{v18} \frac{F_v \alpha'_{18}(c.v)}{F_v} \alpha'_{18}(c.v) \dots\dots\dots (4.30.)$$

é a concentração isotópica de uma quantidade infinitesimal de condensado que pode formar-se a partir do vapor residual.

Para determinar a concentração média do condensado total, formado desde o instante inicial até o momento em que a fração residual de vapor é F_v , pode-se escrever, pela conservação da quantidade total de ca da espécie isotópica:

$$Q_{v18} + Q_{c18} = R^0_{v18} Q^0_v \dots\dots\dots (4.31.)$$

Mas, de outro lado:

$$Q_{c18} = (Q^0_v - Q_v) R_{c18} \dots\dots\dots (4.32.)$$

onde R_{c18} é a concentração média procurada.

Introduzindo a (4.32.) na (4.31.) e lembrando que pelas (4.24.) e a (4.29.):

$$Q_{v18} = Q_v R^0_{v18} \frac{F_v \alpha'_{18}(c.v)}{F_v}$$

tem-se:

$$R_{c18} = R^0_{v18} \frac{1 - F_v \alpha'_{18}(c.v)}{1 - F_v} \dots\dots\dots (4.33.)$$

Pela definição de δ' , resulta imediatamente que:

$$\delta'_{18}(v.v_0) = \frac{F_v \alpha'_{18}(c.v)}{F_v} - 1 \dots\dots\dots(4.34.)$$

$$\delta'_{18}(c.v_0) = \alpha'_{18}(c.v) \frac{F_v \alpha'_{18}(c.v)}{F_v} - 1 \dots\dots\dots (4.35.)$$

$$\delta'_{18}(\bar{c}.v_0) = \frac{1 - F_v \alpha'_{18}(c.v)}{1 - F_v} - 1 \dots\dots\dots (4.36.)$$

são os enriquecimentos isotópicos relativos ao vapor inicial v_0 do vapor residual v , do condensado c que pode formar-se a partir do vapor residual e da quantidade total de condensado formado até o instante em que a fração de vapor residual é F_v .

Os enriquecimentos isotópicos respeito a uma referência l_0 , serão portanto dados pelas

$$\delta'_{18}(v.l_0) = \frac{F_v \alpha'_{18}(c.v)}{F_v} \alpha'_{18}(v_0.l_0) - 1 \dots\dots\dots (4.34'.)$$

$$\delta'_{18}(c.l_0) = \frac{F_v \alpha'_{18}(c.v)}{F_v} \alpha'_{18}(c.v) \alpha'_{18}(v_0.l_0) - 1 \dots (4.35'.)$$

$$\delta'_{18}(\bar{c}.l_0) = \frac{1 - F_v \alpha'_{18}(c.v)}{1 - F_v} \alpha'_{18}(v_0.l_0) - 1 \dots\dots\dots (4.36'.)$$

Pelas aproximações das fórmulas utilizadas, podem ser desprezadas as diferenças entre δ' e δ na elaboração das Tabelas 4.10., 4.11. e 4.12., onde são reportados os valores fornecidos pela (4.36'.). A dependência de ΔT , diferença entre a temperatura de evaporação T_1 e de condensação T_2 , dos valores médios dos enriquecimentos isotópicos é mostrada na Tabela 4.13.

Tabela 4.10. Enriquecimentos isotópicos médios, em ‰, das espécies isotópicas H₂¹⁸O (a) e HDO (b), do condensado formado segundo um processo de Rayleigh a uma temperatura T₂(°C) quando a fração residual de vapor, formado a uma temperatura T₁(°C), é F_v = .90.

T ₂	0		5		10		15		20		25		30	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	-0,61	-5,8	-0,09	+1,0	+0,40	+7,5	+0,86	+13,5	+1,30	+19,2	+1,72	+24,6	+2,11	+29,6
5	-1,09	-12,2	-0,58	-5,4	-0,09	+1,0	+0,37	+7,0	+0,81	+12,7	+1,23	+18,0	+1,62	+23,0
10	-1,56	-18,1	-1,04	-11,4	-0,55	-5,0	-0,09	+0,9	+0,35	+6,6	+0,76	+11,9	+1,16	+16,9
15	-1,99	-23,7	-1,48	-17,0	-0,99	-10,6	-0,53	-4,7	-0,03	+0,9	+0,33	+6,2	+0,72	+11,1
20	-2,41	-28,8	-1,89	-22,1	-1,41	-15,9	-0,95	-10,0	-0,51	-4,4	-0,09	+0,9	+0,31	+5,8
25	-2,80	-33,6	-2,29	-27,0	-1,80	-20,7	-1,34	-14,9	-0,90	-9,3	-0,49	-4,1	-0,09	+0,8
30	-3,18	-38,1	-2,66	-31,5	-2,17	-25,3	-1,71	-19,4	-1,28	-13,9	-0,86	-8,7	-0,46	-3,8

Tabela 4.11. Enriquecimentos isotópicos médios, em ‰, das espécies isotópicas $H_2^{18}O$ (a) e HDO (b), do condensado formado segundo um processo de Rayleigh a uma temperatura T_2 (°C) quando a fração residual de vapor, formada a uma temperatura T_1 (°C), é $F_V = .80$.

$T_1 \backslash T_2$	0		5		10		15		20		25		30	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	-1,26	-12,0	-0,74	-5,2	-0,26	+1,2	+0,21	+7,2	+0,65	+12,9	+1,06	+18,2	+1,46	+23,2
5	-1,72	-17,9	-1,20	-11,2	-0,71	-4,8	-0,25	+1,2	+0,91	+6,8	+0,60	+12,1	+1,00	+17,1
10	-2,15	-23,4	-1,64	-16,7	-1,15	-10,4	-0,68	-4,5	-0,25	+1,1	+0,17	+6,4	+0,56	+11,4
15	-2,56	-28,6	-2,05	-21,9	-1,56	-15,6	-1,10	-9,7	-0,66	-4,2	-0,25	+1,1	+0,15	+6,0
20	-2,95	-33,4	-2,44	-26,8	-1,95	-20,5	-1,49	-14,6	-1,56	-9,1	-0,64	-3,9	-0,24	+1,1
25	-3,32	-37,9	-2,81	-31,3	-2,32	-25,0	-1,86	-19,2	-1,42	-13,7	-1,01	-8,5	-0,61	-3,6
30	-3,67	-42,1	-3,16	-35,5	-2,67	-29,3	-2,21	-23,4	-1,77	-18,0	-1,36	-12,8	-0,96	-7,9

Tabela 4.12. Enriquecimentos isotópicos médios, em ‰, das espécies isotópicas $H_2^{18}O$ (a) e HDO (b), do condensado formado segundo um processo de Rayleigh a uma temperatura T_2 (°C) quando a fração residual de vapor, formado a uma temperatura T_1 (°C), é $F_v = .50$.

$T_1 \backslash T_2$	0		5		10		15		20		25		30	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	-3,59	-33,6	-3,07	-27,0	-2,59	-20,8	-2,13	-14,9	-1,69	-9,3	-1,27	-4,1	-0,88	+0,8
5	-3,94	-38,0	-3,43	-31,4	-2,94	-25,2	-2,48	-19,3	-2,04	-13,8	-1,63	-8,6	-1,23	-3,7
10	-4,28	-42,1	-3,76	-35,5	-3,28	-29,4	-2,82	-23,5	-2,38	-18,0	-1,96	-12,9	-1,57	-8,0
15	-4,60	-45,9	-4,08	-39,4	-3,60	-33,2	-3,13	-27,4	-2,70	-22,0	-2,28	-16,8	-1,89	-11,9
20	-4,90	-49,5	-4,38	-43,0	-3,90	-36,9	-3,44	-31,1	-3,00	-25,6	-2,58	-20,5	-2,19	-15,6
25	-5,18	-52,9	-4,67	-46,4	-4,18	-40,2	-3,72	-34,5	-3,29	-29,0	-2,87	-28,9	-2,48	-19,1
30	-5,45	-56,0	-4,94	-49,5	-4,46	-43,4	-4,00	-37,7	-3,56	-32,3	-3,14	-27,2	-2,75	-22,4

Tabela 4.13. Enriquecimentos isotópicos segundo o modelo de Rayleigh.

ΔT (°C)	$F_V = 0,90$		$F_V = 0,80$		$F_V = 0,50$	
	δ_{18} (‰)	δ_D (‰)	δ_{18} (‰)	δ_D (‰)	δ_{18} (‰)	δ_D (‰)
-25	-2,73	-32,6	-3,24	-36,7	-5,06	-51,2
-20	-2,29	-27,1	-2,81	-31,4	-4,58	-46,4
-15	-1,85	-21,6	-2,38	-26,0	-4,30	-41,8
-10	-1,42	-16,0	-1,96	-20,7	-3,92	-37,2
-5	-0,98	-10,5	-1,54	-15,4	-3,54	-32,6
0	-0,54	-4,8	-1,11	-9,9	-3,17	-28,0
5	-0,09	+0,9	-0,68	-4,4	-2,78	-23,0
10	+0,36	+6,7	-0,25	+1,2	-2,39	-18,2
15	+0,79	+12,3	+0,18	+6,6	-2,01	-13,4
20	+1,33	+18,1	+0,65	+12,2	-1,63	-8,7
25	+1,67	+23,8	+1,03	+17,7	-1,25	-4,9

Comparando os dados encontrados na Tabela 4.13. com aqueles da Tabela 4.8. pode-se observar que os enriquecimentos fornecidos pelo modelo de Rayleigh são sistematicamente mais positivos do que aqueles previstos pelo modelo de equilíbrio precedente; a diferença entre os valores dos dois modelos aumentam ao diminuir de F_V .

Tal fato é evidenciado na Figura 4.4. em que representamos os dados das Tabelas 4.6., 4.7. e 4.11., 4.12. no plano $\delta_{18} \times \delta_D$.

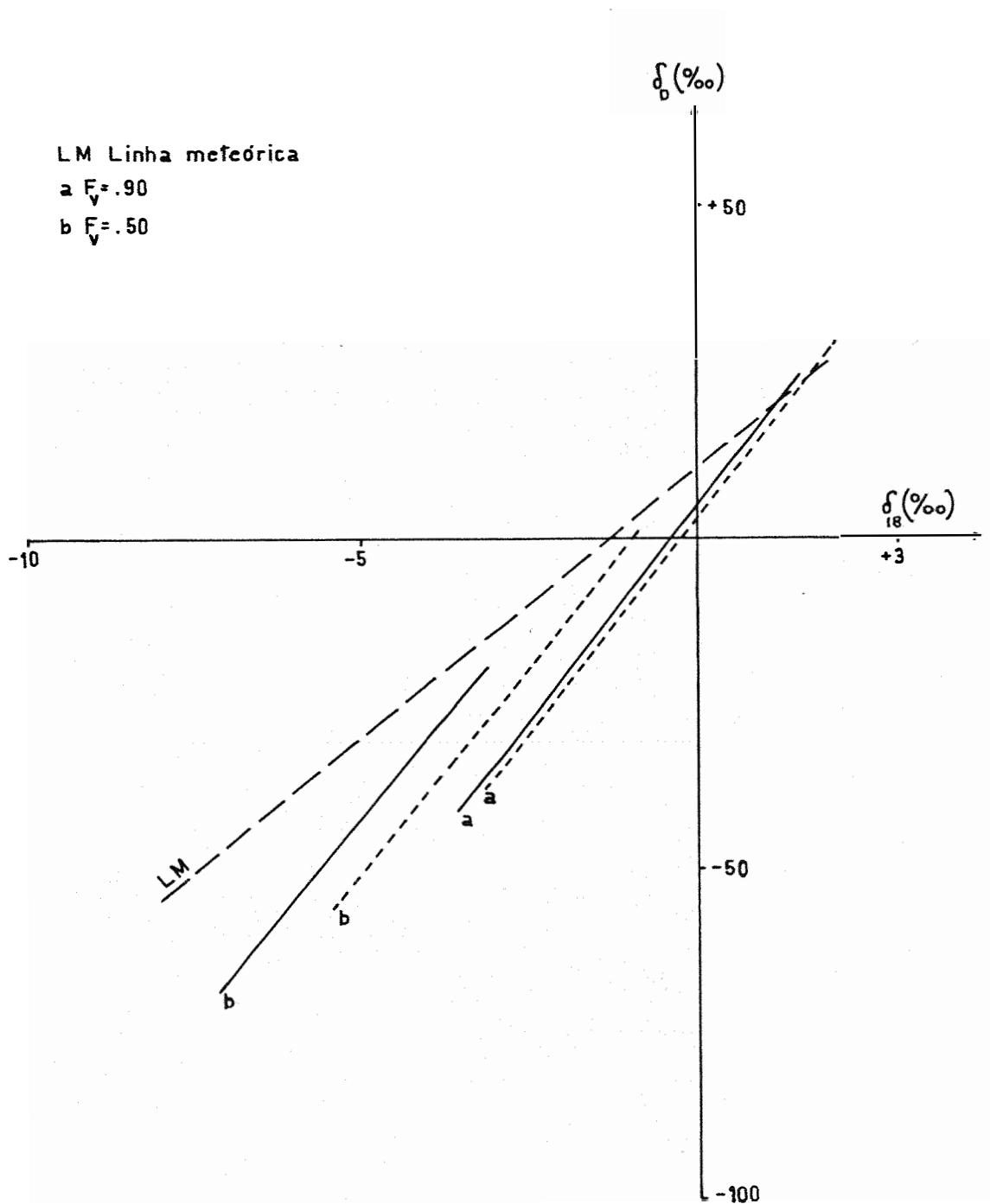


Fig. 4.4 DIAGRAMA δ_{0x} δ_{18} EFEITO DE MASSA SEGUNDO O MODELO DE EQUILIBRIO (-) E SEGUNDO O MODELO DE RAYLEIGH (- -) _

Considerando F_v como variável, temos para o modelo de Rayleigh os valores apresentados na Tabela 4.14. e representados graficamente na Figura 4.5.. As considerações desenvolvidas quando da apresentação do modelo de equilíbrio, são válidas também neste caso, dado que as duas representações gráficas são praticamente idênticos.

Tabela 4.14. Enriquecimentos isotópicos médios, em ‰, das espécies isotópicas $H_2^{18}O$ (a) e HDO (b) no condensado final em função da temperatura de condensação T_2 (°C) e da fração de vapor residual F_v , segundo um processo de Rayleigh.

F_v	T_1		0		30		30	
	T_2		0		30		30	
	a	b	a	b	a	b	a	b
0,90	-0,61	-5,8	-3,18	-38,1	2,11	29,6	-0,46	-3,8
0,80	-1,26	-12,0	-3,67	-42,1	1,46	23,2	-0,96	-7,9
0,70	-1,96	-18,6	-4,21	-46,3	0,75	16,4	-1,50	-12,3
0,60	-2,73	-25,8	-4,80	-50,9	-0,02	8,9	-2,10	-17,1
0,50	-3,59	-33,6	-5,45	-56,0	-0,88	0,8	-2,75	-22,4
0,40	-4,54	-42,4	-6,19	-61,7	-1,84	-8,2	-3,48	-28,2
0,30	-5,65	-52,2	-7,03	-68,1	-2,94	-18,5	-4,33	-34,9
0,20	-6,97	-63,8	-8,04	-75,7	-4,27	-30,4	-5,34	-42,8
0,10	-8,66	-78,2	-9,34	-85,3	-5,96	-45,4	-6,64	-52,7
0,00	-11,58	-101,0	-11,58	-101,0	-8,90	-68,9	-8,90	-66,4

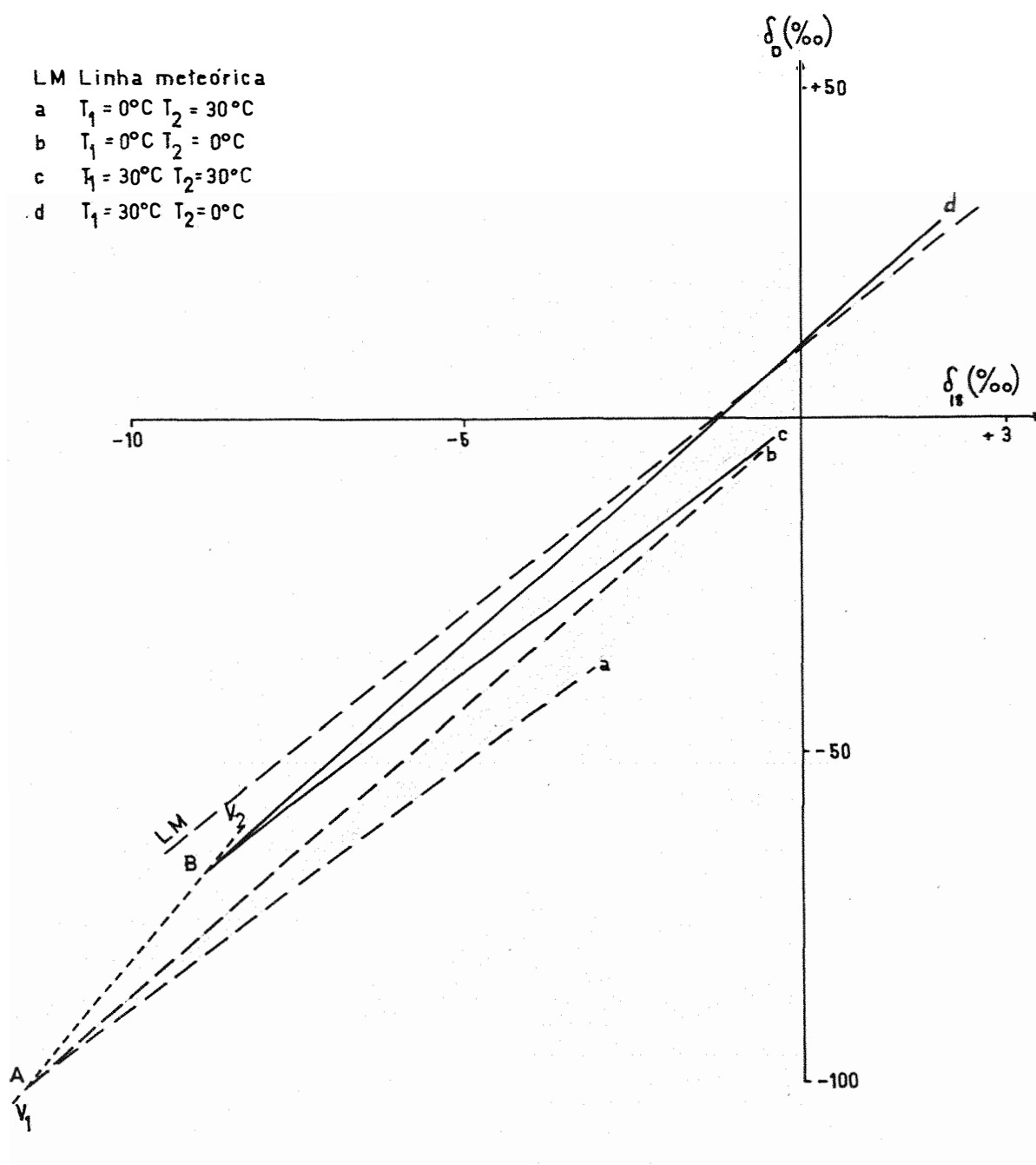


Fig. 4.5 EFEITO DE MASSA SOBRE A COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CONDENSADO, SEGUNDO UM PROCESSO RAYLEIGH.

5. MATERIAL E MÉTODOS

Os dados que serão analisados consistem de dois conjuntos de médias ponderadas mensais dos enriquecimentos isotópicos δ_{18} e δ_D , relativos ao V-SMOW, das precipitações de várias localidades brasileiras.

O primeiro conjunto é constituído pelos valores de δ_{18} e δ_D das 11 cidades do Brasil que integram a rede internacional de coleta patrocinada pela IAEA e a WMO, a saber: Belém, Brasília, Cuiabá, Fortaleza, Manaus, Natal, Porto Alegre, Porto Velho, Rio de Janeiro, Salvador e Uaupês (vide Figura 3.2.); as amostras de água de chuva foram analisadas no II Laboratório de Física do Instituto H.C. Oersted da Universidade de Copenhagen, Dinamarca e os resultados foram publicados pela IAEA (1969; 1970; 1971; 1973; 1975). As características desta amostragem serão analisadas mais adiante, no subcapítulo 5.1..

O segundo conjunto de dados é constituído pelos resultados das análises isotópicas, realizadas na Divisão de Ciências Ambientais

do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA, da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - ESALQ, das precipitações ao longo da Baía Amazônica; as características deste segundo conjunto de resultados se rão apresentadas no subcapítulo 5.2..

Em ambos os casos, a metodologia da análise isotópica é a mesma e consiste na determinação, por espectrometria de massa, das razões isotópicas $r_{18} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ e $r_{\text{HD}} = \text{HD}/\text{H}_2$ relativas às referências secundárias de cada laboratório, cujas relações com a referência internacional V-SMOW foram independentemente determinadas; os resultados finais são reportados como enriquecimentos δ_{18} e δ_{D} relativos ao V-SMOW.

Os tratamentos físico-químicos aplicados às amostras de água de chuva, para a realização das medições espectrométricas, são substancialmente idênticos nos dois laboratórios quer no caso da determinação de r_{18} , quer no caso de r_{HD} . Mais precisamente, é utilizado o método de equilíbrio isotópica com CO_2 gasoso no caso de r_{18} e o método de redução sobre urânio aquecido no caso de r_{HD} (DANSGAARD, 1961; SALATI *et alii* 1972; MATSUI *et alii*, 1971).

Os erros analíticos, expressos pelo desvio padrão, são reportados como sendo da ordem de $\pm 1^{\circ}/\text{oo}$ para os valores de δ_{D} e $\pm 0,1^{\circ}/\text{oo}$, para os valores de δ_{18} no laboratório de Copenhagen (por exemplo: IAEA, 1975) e da ordem de $\pm 0,85^{\circ}/\text{oo}$ para δ_{D} e $\pm 0,2^{\circ}/\text{oo}$ para δ_{18} no laboratório do CENA (SALATI *et alii*, 1972; MATSUI *et alii*, 1971).

5.1. A amostragem da IAEA

Como já foi afirmado no subcapítulo 3.11.2., desde 1961 a IAEA atua como agência de coleta e divulgação de dados relativos à distribuição dos isótopos naturais de interesse hidrológico. A coleta das amostras permanece sob a responsabilidade de instituições nacionais, enquanto a IAEA encarrega-se da distribuição das amostras a laboratórios de análise escolhidos em âmbito internacional.

Um projeto deste porte tem que enfrentar numerosas dificuldades e não é de estranhar se a amostragem for parcialmente defeituosa. No caso do Brasil, por exemplo, faltam os valores do período julho, 1963-dezembro, 1964; a partir de janeiro, 1965 a amostragem foi retomada com maior regularidade e com uma ampliação da rede de coleta. Enfim, a compilação de dados divulgada pela IAEA (1969; 1970; 1971; 1973; 1975) apresenta, a partir de janeiro de 1970, valores de δ_D somente para metade das estações e a partir de janeiro de 1971, nenhum valor de δ_D é disponível.

Entre novembro de 1961 e junho de 1963, somente 4 cidades estavam incluídas na rede de coleta internacional: Cuiabá, Natal, Rio de Janeiro e Uaupês; destas localidades, somente os dados relativos a Cuiabá não apresentam soluções de continuidade, a não ser pela ausência de precipitação em julho de 1962. Quanto às outras cidades, faltam 3 pares de valores de Rio de Janeiro (maio e dezembro de 1962 e junho de 1963), enquanto a partir de novembro de 1962 não existem dados de Natal e Uaupês; mesmo no período precedente, faltam os valores de δ_{18} e δ_D de junho, o valor de δ_{18} de maio e de δ_D de abril, todos em 1962 para a cidade de Natal; en

quanto para a cidade de Uaupês faltam ambos os valores em janeiro, fevereiro, abril e maio de 1962, além do valor de δ_{18} de julho de 1962.

Em resumo, dos 79 pares de valores (δ_{18} , δ_{27}) possíveis, só existem 51, o que implica numa eficiência média de amostragem de cerca de 63%.

A partir de janeiro de 1965, outras 7 localidades foram acrescentadas à rede de coleta: Brasília, Fortaleza, Manaus, Porto Alegre, Porto Velho, Salvador e Belém.

Considerando o período entre janeiro de 1965 e dezembro de 1969, a eficiência de amostragem, medida como a razão entre os valores disponíveis e o número total de valores possíveis, é mostrada na Tabela 5.1.. As eficiências de amostragem relativas ao último período pelo qual existem os valores da maioria das localidades, que vai desde janeiro de 1970 até julho de 1972, são mostrados na Tabela 5.2..

Na Tabela 5.1., observa-se que somente 6 cidades apresentam uma eficiência de amostragem superior ou igual a 75% para os valores (δ_{18} , δ_{27}), enquanto, pela Tabela 5.2., 9 cidades apresentam uma eficiência superior a 75% para os valores isolados de δ_{18} . Resulta portanto evidente uma apreciável melhoria pelo menos ao nível da coleta das amostras; a ausência dos valores de δ_{27} , no último período considerado, prende-se provavelmente à sobrecarga do laboratório encarregado das análises.

A variação mensal da eficiência de amostragem, ao longo dos dois períodos considerados, é reportada na Tabela 5.3., que foi elaborada

excluindo-se as localidades de menor eficiência (<50%). Também neste caso, é evidente uma maior regularidade durante o período de janeiro de 1970 a julho de 1972.

Tabela 5.1. Eficiência de amostragem no período de janeiro de 1965 a dezembro de 1969.

valor Localidade	(δ_{18}, δ_D) (%)	δ_{18} (%)	δ_D (%)
Rio de Janeiro	93	93	93
Belém	93	93	93
Porto Alegre	88	93	93
Salvador	85	86	91
Brasília	77	77	77
Cuiabá	75	75	75
Manaus	63	63	63
Natal	63	63	63
Fortaleza	37	38	37
Uaupês	25	25	26
Porto Velho	20	20	20
Média	62	62	63

Tabela 5.2. Eficiência da amostragem no período de janeiro de 1970 a julho de 1972.

valor	(δ_{18}, δ_D)	δ_{18}	δ_D
Localidade	%	%	%
Natal	-	94	-
Salvador	-	94	-
Porto Alegre	3	90	3
Manaus	-	90	-
Fortaleza	32	87	32
Rio de Janeiro	-	87	-
Brasília	26	85	30
Belém	26	84	39
Cuiabá	32	79	36
Porto Velho	-	32	-
Uaupês	-	32	-
Média	10	78	12

Tabela 5.3. Variação mensal da eficiência de amostragem, em %, avaliada para os pares de valores (δ_{18} , δ_D) (a) e para os valores isolados de δ_{18} (b).

Período mes	1/65	1/70
	12/69 (a)	7/72 (b)
Janeiro	67	100
Fevereiro	77	90
Março	82	97
Abril	79	94
Maio	75	94
Junho	78	86
Julho	85	79
Agosto	81	93
Setembro	80	94
Outubro	79	90
Novembro	88	90
Dezembro	90	84

A continuidade da amostragem, em cada localidade, é bastante irregular; somente uma estação, Belém, apresenta uma série de valores, (δ_{18}, δ_D) , que abrange 3 anos consecutivos sem interrupções. Cuiabá e Rio de Janeiro possuem uma série de valores cada que abrange pelo menos 2 anos consecutivos, enquanto Fortaleza, Natal, Porto Alegre, Porto Velho e Uaupês não possuem séries contínuas que se estendam pelo menos por 12 meses. Considerando, somente os valores de δ_{18} , as estações de Porto Velho e Uaupês são as únicas a não possuir uma série contínua anual.

A continuidade, ou melhor, a descontinuidade da amostragem pode ser melhor apreciada observando a Tabela 5.4., onde são indicados os comprimentos de séries ininterruptas de valores ao longo dos vários períodos de coleta. Na elaboração da Tabela 5.4. foram excluídas séries menores de que 4 valores consecutivos, a menos que a interrupção fosse devida à ausência de precipitação.

O comprimento médio das séries é aproximadamente o mesmo nos períodos de janeiro de 1965 a dezembro de 1969, e janeiro de 1970 a julho de 1972, o que indica que a eficiência na continuidade da amostragem passou de 13 a 26%.

Calculando a eficiência de amostragem, exigindo também uma continuidade de pelo menos 4 meses, obtem-se os valores apresentados na Tabela 5.5. que, uma vez mais, indica que a amostragem está se regularizando.

Tabela 5.4. Comprimento de séries de dados com mais de 3 valores consecutivos. (Os valores sublinhados indicam que a interrupção foi devida a ausência de precipitações).

Localidade	Período		
	11/61-6/63	1/65 - 12/69	1/70 - 7/72
Brasília		<u>12 - 2 - 5 - 9 - 2 - 2 - 2</u>	<u>5 - 1 - 7 - 5 - 4</u>
Cuiabá	<u>8 - 11</u>	<u>1 - 9 - 6 - 7 - 10 - 5</u>	5 - 5 - 5
Porto Velho		5	10
Manaus		13 - 4 - 10 - 6	4 - 6 - 18
Uaupês		8 - 5	10
Belém		18 - 36	7 - 8 - 10
Fortaleza		5 - 15	6 - 4 - 10 - 6
Natal	4 - 4	6 - 9 - 4 - 8 - 4	11 - 18
Salvador		6 - 16 - 5 - 6 - 14	5 - 4 - 20
Rio de Janeiro	6 - 6 - 5	8 - 8 - 34 - 6	6 - 9 - 5 - 6
Porto Alegre		6 - 7 - 10 - 22 - 7	16 - 8

Tabela 5.5. Eficiência de amostragem (em %) exigindo-se uma continuidade de pelo menos 4 meses.

Localidade	Período		
	11/61 - 6/63	1/65 - 12/69	1/70 - 7/72*
Brasília	-	61	20
Cuiabá	100	70	50
Porto Velho	0	19	33
Manaus	40	55	70
Uaupês	85	21	33
Belém	-	90	81
Fortaleza	-	50	87
Natal	-	51	90
Salvador	-	80	97
Rio de Janeiro	-	93	87
Porto Alegre	-	87	80
Média	56	60	80

* referentes somente aos valores isolados de δ_{18} .

A descontinuidade da amostragem pode ser mais dramaticamente percebida observando que no período de janeiro de 1965 a dezembro de 1969, não existe um único mês em correspondência do qual sejam disponíveis os valores (δ_{1g}, δ_D) , de todas as estações; enquanto no período de janeiro de 1970 a julho de 1972, somente em correspondência a 4 meses existem os valores de δ_{1g} de todas as localidades.

Os conjuntos de valores (δ_{1g}, δ_D) de cada localidade são representados graficamente no plano $\delta_{1g} \times \delta_D$ nas Figuras A1 - A11, do Apêndice 1.

5.2. A amostragem na Bacia Amazônica

Os valores deste segundo conjunto de dados referem-se às precipitações do ano de 1974, ao longo da Bacia Amazônica; a distribuição espacial das localidades, onde foram realizadas as coletas de água de chuva, é mostrada no mapa da Figura 5.1..

Na Ilha de Marajó existem 3 pontos onde a coleta é realizada pela Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social do Pará - IDESP, a saber: Cachoeira do Ararí, Santa Cruz do Ararí e São Sebastião.

As amostras de Belém foram coletadas pela Escola de Ciências Agrárias, enquanto aquelas de Manaus pelo Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia - INPA.

As outras estações fazem parte de uma rede de coleta mais ampla supervisionada pelo Centro Técnico Aeroespacial - CTA de São José dos Campos (SP).

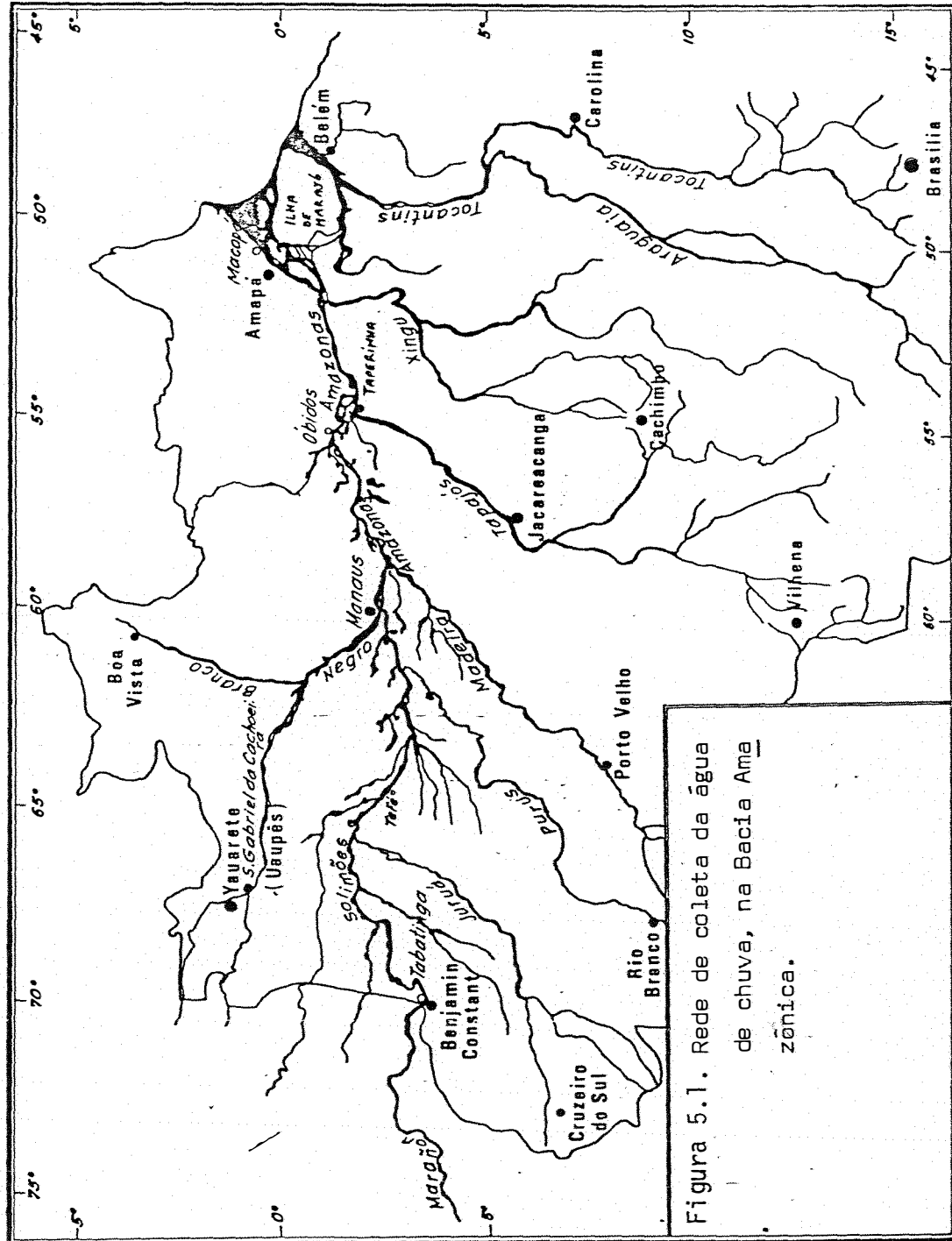


Figura 5.1. Rede de coleta da água de chuva, na Bacia Amazônica.

Os resultados das análises isotópicas, realizadas na Divisão de Ciências Ambientais do CENA, são reportados nas Tabelas 5.6. e 5.7.; como pode ser facilmente verificado a eficiência de amostragem global para os valores (δ_{18}, δ_D) é de 71%.

5.3. Outros dados utilizados

Para estimar teoricamente a distribuição, ao longo da Bacia Amazônica, da composição isotópica das precipitações, foi considerada uma faixa horizontal de 5° de latitude de altura e 24° de longitude de comprimento, subdividida em 8 setores de 3° de longitude de comprimento cada. A faixa é delimitada ao Norte pelo Equador geográfico e ao Sul pelo paralelo 5° S; ela inicia a Leste na longitude $48^{\circ}30' 0$, correspondente aproximadamente à longitude de Belém, e termina a Oeste na longitude $72^{\circ}30' 0$. Os setores são numerados de 1 a 8 a partir do setor mais oriental.

As precipitações médias mensais em cada setor foram computadas por integração gráfica das isoietas mensais de 1974. Os resultados desta integração são mostrados na Tabela 5.8.

Os valores da evapotranspiração potencial foram estimados a partir dos valores obtidos por *VILLA NOVA et alii (1976)* pela aplicação do método Penmann, adaptado para a vegetação tropical de grande porte e extensão; na Tabela 5.9. são representados os valores utilizados para cada um dos 8 setores. Tais valores não são específicos do ano de 1974, mas representam valores médios.

Tabela 5.6. Enriquecimentos isotópicos e precipitações na Bacia Amazônica no ano de 1974.

Local	Belém			Cachoeira do Ararí			São Sebastião			Sta. Cruz do Ararí		
	P (mm)	δ^{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δD ($^{\circ}/\text{oo}$)	P (mm)	δ^{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δD ($^{\circ}/\text{oo}$)	P (mm)	δ^{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δD ($^{\circ}/\text{oo}$)	P (mm)	δ^{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δD ($^{\circ}/\text{oo}$)
Janeiro	406	-6,8	-48	314	-10,1	-72	367	-8,5	-56	331	-7,4	-50
Fevereiro	417	-7,8	-51	427	-7,0	-48	349	-7,5	-54	427	-6,7	-41
Março	429	-5,8	-34	367	-6,9	-41	397	-6,1	-38	563	-7,5	-50
Abril	510	-4,1	-25	622	-5,4	-30	302	-4,6	-25	237	-4,2	-22
Mai	391	-7,3	-42	446	-8,8	-59	402	-7,0	-48	466	-7,6	-49
Junho	193	-2,9	-10	331	-4,2	-21	414	-0,7	+5	419	-4,6	-24
Julho	213	-3,3	-14	216	-3,3	-14	226	-2,9	-11	190	-2,8	-10
Agosto	53	-0,3	+3	25	-	-	92	-2,1	-2	55	-1,1	+3
Setembro	139	-0,5	+6	27	-2,2	-1	33	-	-	45	-0,9	+2
Outubro	81	-0,3	+1	13	-1,1	+2	136	-1,5	-5	75	-1,4	-5
Novembro	116	+0,2	+4	6	-1,4	+1	46	-0,2	+4	102	-	-
Dezembro	284	-1,1	+1	394	-3,0	-9	126	-1,4	-6	131	-2,5	-11

Tabela 5.7. Enriquecimentos isotópicos e precipitações na Bacia Anazônica no ano de 1974.

Local	Amepã			Taperinha			Manaus			Benjamin Constant		
	P (mm)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	P (mm)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	P (mm)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	P (mm)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)
Janeiro	491	-5,1	-28	191	-	-	331	-5,6	-34	298	-4,3	-25
Fevereiro	1066	-4,1	-14	421	-	-	197	-8,7	-63	189	-6,8	-44
Março	687	-3,4	-11	275	-7,8	-54	226	-7,4	-49	416	-4,0	-25
Abril	124	-4,3	-20	210	-8,4	-58	525	-7,4	-44	184	-9,0	-68
Mai	488	-4,7	-25	396	-7,8	-48	258	-11,2	-76	266	-9,9	-73
Junho	179	-5,5	-31	244	-4,5	-24	172	-8,9	-57	-	-	-
Julho	295	-1,4	-6	173	-3,8	-20	70	-3,1	-14	158	-	-4
Agosto	330	-3,1	-11	80	-1,9	-9	30	-2,0	-6	100	-1,3	-18
Setembro	51	-	-	67	-0,4	-2	-	-	-	160	-0,1	-3
Outubro	48	-2,0	-8	94	-2,2	-12	24	-2,2	-12	-	-	-
Novembro	85	-0,7	-3	88	-2,9	-15	201	-2,5	-16	248	-8,1	-65
Dezembro	-	-	-	216	-5,5	-33	287	-3,9	-25	319	-9,1	-73

Tabela 5.8. Precipitações médias mensais (em mm) ao longo da Bacia Amazônica no ano de 1974.

Setor	Mês												Total
	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	
1	327	283	230	303	377	481	264	268	249	206	207	293	3052
2	294	248	157	318	274	393	246	244	243	222	250	231	2913
3	227	224	152	321	249	262	190	89	181	157	237	227	2345
4	240	234	191	295	309	158	132	71	103	72	153	232	2119
5	162	377	300	238	331	157	117	62	102	90	126	277	2247
6	261	389	462	308	310	260	138	56	97	73	102	221	2702
7	367	391	503	357	399	201	111	68	112	59	71	242	3146
8	338	329	414	305	355	220	120	39	88	72	78	225	3029
Total Mensal	2216	2475	2509	2445	2604	2132	1318	897	1175	951	1224	1948	

Tabela 5.9. Valores médios da evapotranspiração potencial (em mm/dia) (adaptada de VILLA NOVA et alii, 1976)

setor	mês											
	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1	4,2	4,1	3,8	3,6	3,6	4,0	4,3	4,6	5,6	5,9	5,5	4,6
2	3,6	3,5	3,3	3,2	3,4	3,8	3,4	4,2	4,3	4,1	3,6	3,6
3	4,1	3,9	3,8	3,9	3,7	3,9	4,3	4,8	5,1	5,4	4,9	4,5
4	3,9	3,9	3,8	3,6	3,9	4,1	4,6	5,1	5,2	5,0	4,6	4,1
5	3,9	4,1	4,1	3,6	3,6	3,6	3,9	4,3	4,6	4,5	4,3	4,0
6	4,1	4,1	4,0	3,8	3,7	3,4	3,6	4,0	4,4	4,5	4,3	4,2
7	4,0	3,9	3,9	3,6	3,5	3,3	3,4	3,8	4,2	4,1	3,9	3,8
8	3,8	4,0	3,9	3,6	3,3	3,2	3,2	3,6	3,8	4,3	4,0	3,9
Total	31,6	31,5	30,6	28,9	28,7	28,3	30,7	34,4	37,2	37,8	35,1	32,7

Tabela 5.10. Componente zonal do fluxo de vapor Q_0 em Belém no ano de 1974 e temperaturas médias T da camada de 850 mbar (MARQUES, 1976b).

Meses	Q_0 (g/cm.seg)	T ($^{\circ}$ C)
Janeiro	1973	17,60
Fevereiro	2984	17,99
Março	3256	17,32
Abril	2489	17,50
Maiο	2148	17,10
Junho	2882	17,67
Julho	2676	17,02
Agosto	2704	18,03
Setembro	2882	18,02
Outubro	2711	18,26
Novembro	2929	18,51
Dezembro	3147	18,43

Os fluxos zonais médios mensais do vapor em Belém foram computados por MARQUES (1976b) por integração numérica, a partir dos valores de umidade específica e da componente zonal da velocidade do vento, até a camada isobárica de 500 mbar (MARQUES, 1976a). Os valores do fluxo zonal são apresentados na Tabela 5.10., juntamente com os valores da tem-

peratura da camada isobárica de 850 mbar, que representa a camada mediana para a distribuição vertical do vapor.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No subcapítulo 3.11.1. foi afirmado que a reta

$$\delta_D = 8 \delta_{18} + 10 \quad (‰)$$

chamada "Linha Meteórica", representa a correlação existente entre os valores de δ_D e de δ_{18} das precipitações na maioria das localidades do globo. A regularidade com a qual os enriquecimentos isotópicos das precipitações, coletadas em regiões de clima totalmente diferente, distribuem-se ao redor de Linha Meteórica é realmente impressionante. Os parâmetros que determinam a Linha Meteórica qual ela é, não podem, portanto, possuir um caráter local ou regional, mas devem refletir características bastante genéricas dos processos básicos do ciclo meteorológico.

O objetivo do presente capítulo é mostrar até que ponto os modelos desenvolvidos no capítulo 4. podem explicar a distribuição das composições isotópicas médias mensais de várias localidades do Brasil e, conseqüentemente, fornecer uma interpretação da Linha Meteórica.

É necessário enfatizar, que não se pretende sustentar que tais modelos constituem uma descrição completa dos fenômenos meteorológicos, mas simplesmente demonstrar que eles fornecem uma base segura e satisfatória para interpretar os aspectos gerais da distribuição da composição isotópica das precipitações.

Em todos os modelos apresentados foi mantida a hipótese da isotermia dos processos termodinâmicos envolvidos; contudo, a computação dos valores teóricos por diferentes temperaturas permite tecer considerações mais amplas e gerais.

Uma ulterior limitação pode também ser levantada: os valores dos δ foram computados relativamente ao líquido primário do qual a massa de vapor originou-se por evaporação isotérmica quaseestática. De outro lado, as precipitações nas várias regiões da Terra, e mesmo aquelas relativas ao Brasil, originam-se de massas líquidas diferentes e, portanto, de composição isotópica diferente; na impossibilidade de se conhecer a composição isotópica de tais massas líquidas para cada precipitação, não seria possível aplicar os modelos, assim como foram apresentados, com o fim de realizar uma análise comparativa dos dados disponíveis.

Por quanto visto no subcapítulo 4.1., a determinação dos enriquecimentos isotópicos relativamente a uma referência diferente da massa líquida primária pode afetar o valor do coeficiente linear da reta de regressão e, com menor intensidade, o coeficiente angular.

Contudo, dado que os enriquecimentos isotópicos disponíveis foram determinados relativamente a V-SMOW, pode-se afirmar que, no

caso se considerem massas de vapor de origem oceânica, os resultados numéricos não serão afetados ao ponto de conduzir a interpretações contraditórias, salvo em situações bastante específicas.

Por apego à precisão conceitual, é necessário redefinir a temperatura T_1 (vide capítulo 4.), como a temperatura à qual uma massa de vapor, de determinada composição isotópica, deveria ter-se formado, por evaporação isotérmica quasestática, a partir de uma massa líquida infinita de composição isotópica idêntica àquela do V-SMOW. Esta definição é necessária dado que o V-SMOW não corresponde a uma massa de água natural. A temperatura T_1 , assim redefinida, será chamada temperatura efetiva de evaporação - TEE.

Para facilitar a exposição é oportuno introduzir uma terminologia específica que sintetize os resultados do capítulo 4.. Fazendo referência à Figura 6.1., são definidos os seguintes lugares geométricos no plano $\delta_{18} \times \delta_D$:

Linha de Vapor - LV

Segmentos do tipo V_1V_2 , e seus prolongamentos, constituídos pelos pontos representativos dos enriquecimentos isotópicos de massas de vapor formadas por evaporação isotérmica quasestática a partir de uma massa líquida infinita (vide subcapítulo 4.1.).

Linha de condensação ideal ou linha zero - LZ

Segmentos do tipo C_1C_2 , e seus prolongamentos, constituídos pelos pontos representativos dos enriquecimentos isotópicos

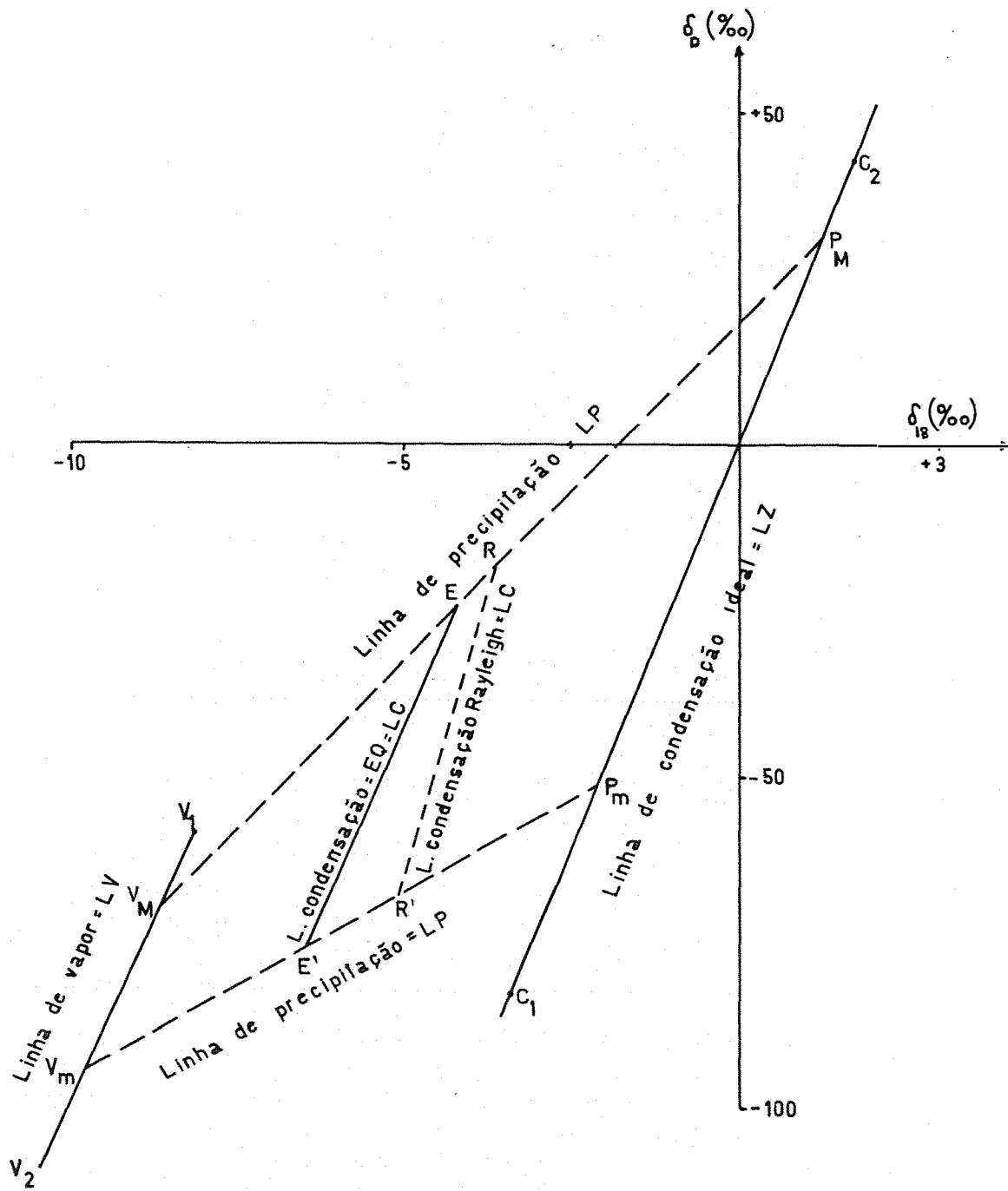


Fig. 6.1 - SÍMBOLOS E DEFINIÇÕES

da fase líquida em equilíbrio com a massa infinita de vapor da qual condensou segundo um processo isotérmico quasestático (vide subcapítulo 4.1.).

Linha de condensação - LC

Segmentos do tipo EE' ou RR' constituídos pelos pontos representativos dos enriquecimentos isotópicos da fase líquida formada por uma condensação isotérmica e sujeita a um efeito de massa constante segundo o modelo de equilíbrio entre as fases (EE') ou de tipo Rayleigh (RR') (vide subcapítulos 4.2. e 4.3.).

Linha de Precipitação - LP

Segmentos do tipo $V_m P_m$ ou $V_M P_M$ constituídos pelos pontos representativos dos enriquecimentos isotópicos da fase líquida formada durante um processo isotérmico de condensação sujeito a um efeito de massa variável.

É necessário salientar que todas as linhas acima definidas podem ser consideradas retilíneas, mas somente em primeira aproximação; em particular, as LP são as linhas que apresentam a curvatura mais acentuada apresentando uma variação no valor da tangente que vai aproximadamente de 7, perto da LV até 10, perto da LZ .

6.1. A distribuição dos enriquecimentos isotópicos

Pode-se excluir que o modelo de aproximação zero (vide subcapítulo 4.1.) possa fornecer uma interpretação adequada da Linha Meteó-

rica, dado que a pendência da LZ é pouco menor de 13. Este modelo fornece, contudo, um limite aos possíveis valores dos enriquecimentos isotópicos das precipitações; com efeito, quer o modelo de equilíbrio entre as fases, quer o modelo de Rayleigh fornecem os mesmos valores do modelo de aproximação zero quando $F_v \rightarrow 1$.

Do ponto de vista geométrico, isto significa que nenhuma precipitação poderia ser representada por um ponto a direita de LZ; do ponto de vista analítico, pode-se expressar esta condição afirmando que deve ser verificada, para os enriquecimentos isotópicos das precipitações, a desigualdade:

$$\delta_D \geq 12,9 \delta_{18} \dots\dots\dots (6.1.)$$

Pode-se observar que a (6.1.) não exclue a existência de valores de δ positivos, mesmo que todos os modelos apresentados considerem somente processos quasestáticos.

De outro lado a (6.1.) implica que a LZ passe pela origem das coordenadas do plano $\delta_{18} \times \delta_D$; isto significa que entre a composição isotópica do líquido primário e aquela da referência utilizada é verificada a relação (4.14.). Caso esta relação não seja verificada a (6.1.) deve ser substituída por uma expressão do tipo:

$$\delta_D \geq a_0 + b_0 \delta_{18} \dots\dots\dots (6.1'.)$$

onde a_0 e b_0 são os coeficientes da LZ considerada. No caso de massas de vapor de origem oceânica pode-se afirmar que o coeficiente linear a_0 da (6.1'.) é relativamente pequeno quando se utiliza como referência o

V-SMOW, contudo nem sempre resultará desprezível.

Dos 539 pares de valores (δ_{18}, δ_D) , relativos às precipitações do Brasil, divulgados pela IAEA, 20 não verificam a (6.1.). Tais valores são reportados na Tabela 6.1. e representados na Figura 6.2.

Lembrando que a composição média do Oceano Atlântico é tal que, relativamente ao SMOW, $\delta_D = -0,7^{\circ}/\text{oo}$ e $\delta_{18} = +0,14^{\circ}/\text{oo}$ (CRAIG, 1961a) e, portanto $\delta_D = -0,5^{\circ}/\text{oo}$ e $\delta_{18} = +0,18^{\circ}/\text{oo}$ relativamente a V-SMOW (vide subcapítulo 3.5.), 6 dos 20 valores anômalos verificam a (6.1') quando o Oceano Atlântico é considerado como a origem das massas de vapor que atingem as localidades consideradas. O fato que 5 destes valores pertençam a localidades costeiras parece confirmar a necessidade de utilizar a (6.1') em lugar da (6.1.).

Pela Figura 6.2. pode-se verificar que não é possível excluir a hipótese de que também os outros valores anômalos sejam devidos à diferença entre a composição isotópica das massas líquidas primárias e aquela do V-SMOW, face à regularidade com a qual os pontos distribuem-se ao longo de retas paralelas à LZ.

Esta não é contudo a única interpretação possível: a evaporação da chuva já coletada no pluviômetro ou das gotas durante sua trajetória poderiam fornecer o mesmo tipo de valores (δ_{18}, δ_D) . A escolha da interpretação mais correta depende de um conhecimento bastante detalhado da situação meteorológica em cada localidade.

Uma consideração que pode ser feita é que os valores anômalos não parecem ser correlatos, no seu conjunto, com o volume das precipi

Tabela 6.1. Valores que não verifica, a relação (6.1.). P é a precipitação mensal. As letras referem-se às linhas da Figura 6.1..

Localidade	δ_{18} ($^{\circ}/\text{oo}$)	δ_{D} ($^{\circ}/\text{oo}$)	Mes	Ano	P (mm)	
CUIABÁ	3,10	27,9	8	62	10	(b)
	5,20	47,0	8	66	1	(c)
	2,80	26,8	9	66	30	(b)
	1,05	10,3	8	69	2	(a)
	2,50	20,5	9	69	42	(b)
	2,38	22,8	9	70	84	(b)
	0,27	-4,6	11	70	161	(b)
BELÉM	4,38	26,2	8	68	115	(d)
	0,46	1,5	10	68	158	(a)
	0,97	9,1	7	69	186	(a)
	1,36	14,7	9	69	103	(a)
	1,83	13,1	5	70	187	(b)
BRASÍLIA	1,70	11,2	5	66	87	(b)
	2,61	24,9	9	69	5	(b)
	2,75	17,8	1	70	201	(c)
NATAL	1,50	1,2	1	62	1	(c)
	-1,70	-49,1	4	66	100	(d)
	0,08	-2,8	9	67	57	(a)
RIO DE JANEIRO	0,55	4,3	12	68	180	(a)
UAUPÊS	4,40	21,4	8	62	150	

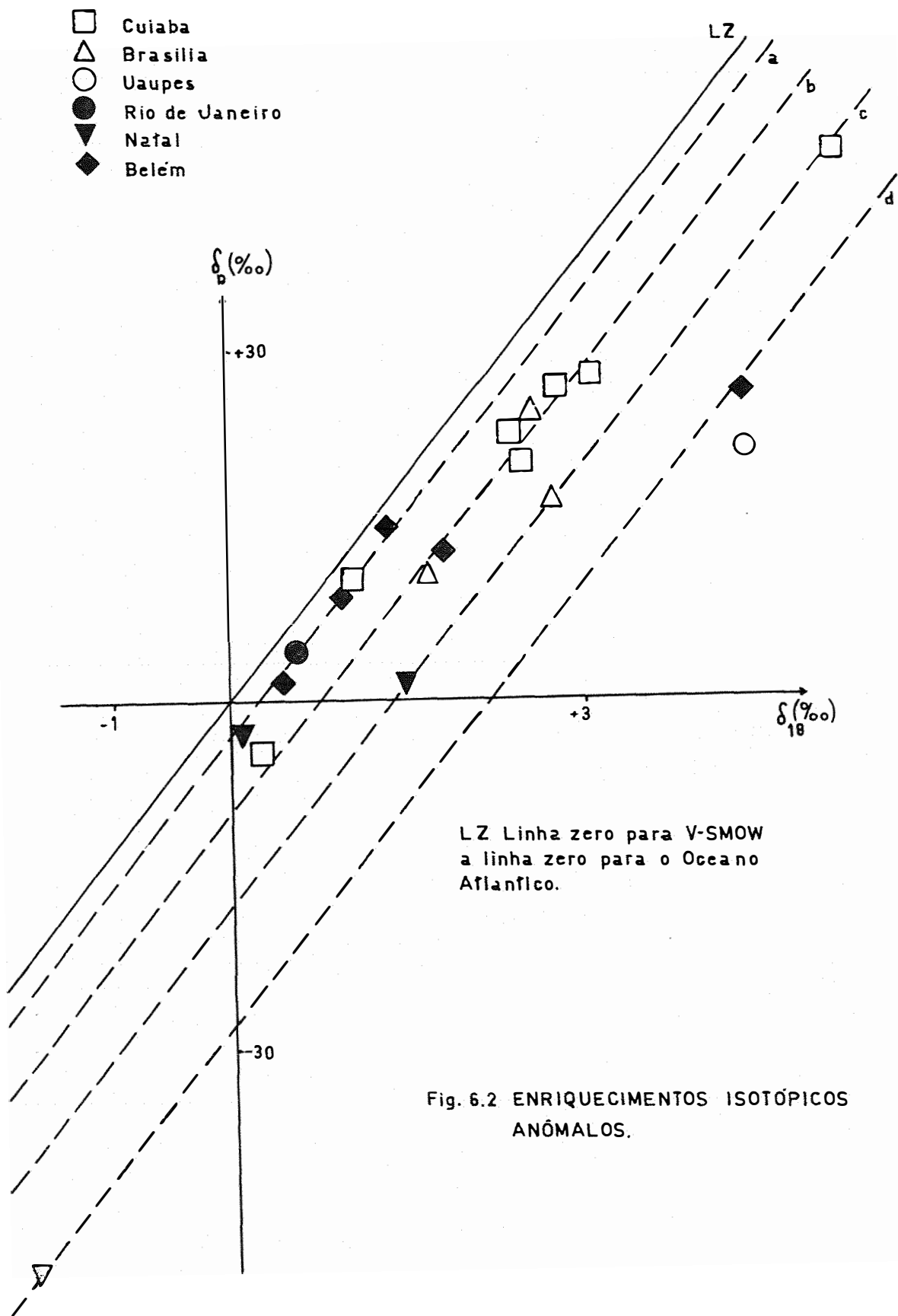


Fig. 6.2 ENRIQUECIMENTOS ISOTÓPICOS ANÔMALOS.

tações dado que metade deles é associado a precipitações médias mensais superiores a 100 mm.

Além disto, pode-se afirmar que se for necessário procurar uma interpretação que não seja conexa simplesmente com a origem da massa de vapor, tal interpretação será provavelmente diferente no caso das cidades continentais (Brasília, Cuiabá e Uaupês) e no caso das outras localidades costeiras. No primeiro grupo, com efeito, a maioria dos valores anômalos refere-se a dois meses específicos, agosto e setembro, e é associado a baixos níveis de precipitação; enquanto no outro grupo a maioria dos valores é associado a precipitações superiores a 100 mm e não apresenta uma distribuição temporal definida.

Um outro lugar geométrico fixo que delimita as regiões acessíveis aos pontos representativos das precipitações é a Linha de Vapor - LV dado que nenhuma precipitação pode possuir uma composição isotópica mais leve daquela do vapor do qual originou-se. Isto equivale a impor a condição analítica

$$\delta_D \leq 38 + 12 \delta_{18} \dots\dots\dots (6.2.)$$

ou a condição mais geral

$$\delta_D \leq a_V + b_V \delta_{18} \dots\dots\dots (6.2'.)$$

caso seja apreciável a influência da composição isotópica do líquido inicial.

A (6.1'.) e a (6.2'.) delimitam o possível intervalo de va

riação de δ_D , em função de δ_{18} e consistente com os modelos apresentados; essas desigualdades podem ser sintetizadas na

$$a_v + b_v \delta_{18} > \delta_D > a_o + b_o \delta_{18} \dots\dots\dots (6.3.)$$

ou simbolicamente

$$LV (\delta_{18}) > \delta_D > LZ (\delta_{18}) \dots\dots\dots (6.3'.)$$

A determinação dos valores que não verificam a (6.2.) ou a (6.2'.) é mais crítica que no caso já discutido relativo à (6.1.), dado que vários pontos devem ser comparados com os prolongamentos da *LV* e a relação linear encontrada não pode ser extrapolada excessivamente. Uma estimativa grosseira mostra que 62 dos 539 pares de valores (δ_{18} , δ_D) não verificam a (6.2.); 47 desses valores pertencem às estações continentais e às cidades costeiras de maior latitude: Rio de Janeiro e Porto Alegre.

Uma análise gráfica pode mostrar que mais da metade dos 62 valores anômalos, distribuem ao longo de retas paralelas à *LV* e levemente deslocadas à sua esquerda. Tais valores admitem portanto uma interpretação análoga àquela desenvolvida para o grupo de valores excessivamente positivos; isto é: como efeito da influência da composição isotópica do líquido primário.

É evidente que também neste caso outras interpretações poderiam ser formuladas, como, por exemplo, a mistura, na massa de vapor original, de vapor mais leve proveniente de camadas atmosféricas mais altas ou um fracionamento isotópico durante o transporte do vapor. Como anteriormente faltam dados meteorológicos auxiliares que permitam decidir en

tre hipóteses alternativas.

Pode-se contudo afirmar que valores de δ excessivamente negativos parecem ser mais importantes na delimitação dos modelos teóricos de que valores excessivamente positivos quer por apresentar-se com maior frequência, quer por mostrar-se mais afastados da zona considerada accessível por tais modelos.

Em cada localidade, outras limitações aos possíveis valores dos δ são impostas pelo valor mínimo e máximo de $\Delta T = T_{EE} - T_2$: a diferença entre a temperatura efetiva de evaporação associada à massa de vapor e a temperatura de condensação T_2 .

Considere-se, com efeito, uma genérica Linha de Precipitação - LP ; pela sua definição esta linha une um ponto V_m sobre a LV a um ponto P_m sobre LZ ; sua pendência média, aproximadamente igual a 8, depende do valor de T_2 e sua intersecção com o eixo das ordenadas do valor de ΔT .

Ao variar de ΔT portanto diferentes LP representarão os lugares geométricos das possíveis composições isotópicas das precipitações. Os valores máximo e mínimo de ΔT são, em geral, característicos da localidade considerada; em correspondência desses valores extremos teremos duas LP que delimitam superior (ΔT máximo) e inferiormente (ΔT mínimo) a área acessível aos valores dos δ das precipitações.

É imediato perceber que, tendo também presentes possíveis variações da massa de vapor, esta área é trapezoidal (vide área $V_m P_m P_M V_M$

da Figura 6.1.) e seu perímetro específico, assim como sua pendência média, dependem das características meteorológicas da localidade considerada.

Analisando o caso de várias localidades verifica-se também neste caso a forma trapezoidal da área acessível com um eventual aumento das dimensões transversais.

Pode-se admitir que uma amostragem bastante extensa no tempo e no espaço, fornecerá um conjunto de valores de δ cujos pontos representativos serão distribuídos com suficiente uniformidade na área acessível. Pode-se neste caso, deduzir a forma da distribuição das frequências dos valores de δ_{1g} e δ_D .

Com efeito, pela suposta uniformidade, tem-se que a frequência dos valores dos, por exemplo, δ_{1g} internos a um pequeno intervalo $d\delta_{1g}$, deve ser proporcional à área da banda do trapezoide delimitada pelos extremos de tal intervalo.

Pela disposição do trapezoide, relativa aos eixos coordenados, pode-se facilmente inferir que a distribuição de frequência, assim construída, é assimétrica; apresentando uma prolongada cauda na direção dos δ_{1g} mais negativos e decaindo rapidamente a zero do lado dos valores mais positivos de δ_{1g} . A moda da distribuição resulta bastante próxima da origem das coordenadas.

As Figuras 6.3. e 6.4. mostram a distribuição da frequência de 813 valores de δ_{1g} e 553 valores de δ_D , respectivamente relativos às 11 cidades brasileiras já citadas. Pode-se observar que a forma das

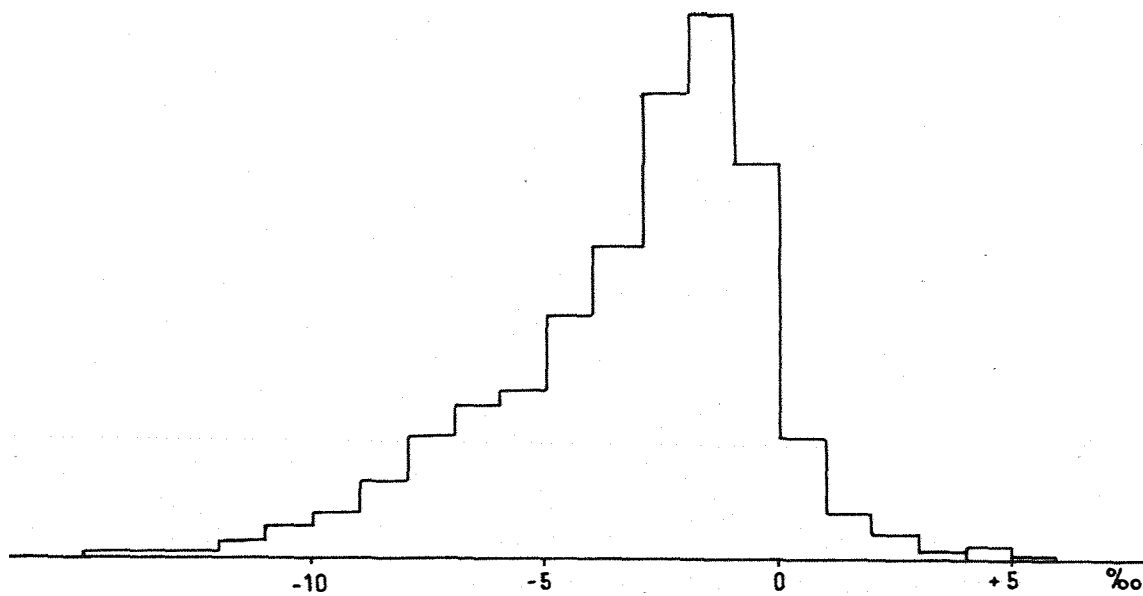


Fig. 6.3 DISTRIBUIÇÕES DE FREQUÊNCIA DOS ENRIQUECIMENTOS RELATIVOS δ_{18}

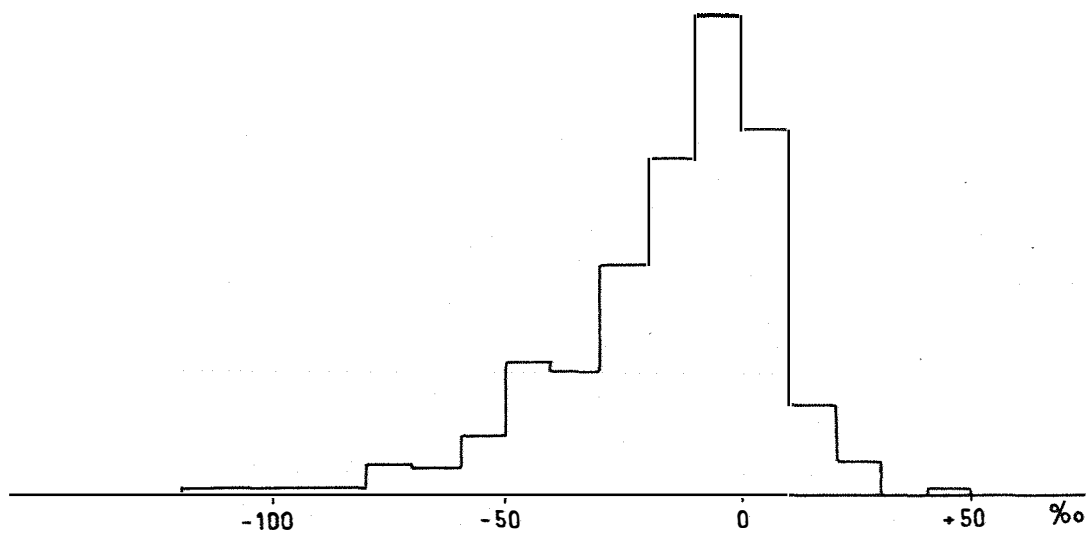


Fig. 6.4 DISTRIBUIÇÕES DE FREQUÊNCIA DOS ENRIQUECIMENTOS RELATIVOS δ_D .

duas distribuições é consistente com quanto afirmado.

As distribuições da frequência de localidades diferentes , mesmo mantendo a mesma forma indicada anteriormente, devem apresentar variações quer na localização da moda, quer na intensidade da assimetria ; tais variações dependem evidentemente dos parâmetros meteorológicos locais.

Analisando com um pouco mais de detalhe a disposição dos pontos nas área acessíveis, pode-se observar que a localização longitudinal de cada ponto é determinada essencialmente pelo valor de F_v , a fração de vapor residual.

Uma localidade em que F_v é relativamente pouco variável apresentará uma distribuição de frequência menos dispersa de que uma localidade em que F_v pode variar consideravelmente de precipitação em precipitação.

No primeiro caso podem ser incluídas as estações costeiras, especialmente aquelas de baixa latitude, que são usualmente atingidas por massas de vapor cuja origem espacial é sensivelmente constante no tempo ; no segundo caso podem ser incluídas as estações continentais que são, em geral, atingidas por massas de vapor de origens diferentes e que apresentam uma elevada variabilidade nos parâmetros climatológicos; no caso do Brasil, as estações continentais da Bacia Amazônica constituem um caso a parte que será analisado separadamente.

A Figura 6.5. representa as distribuições de frequência

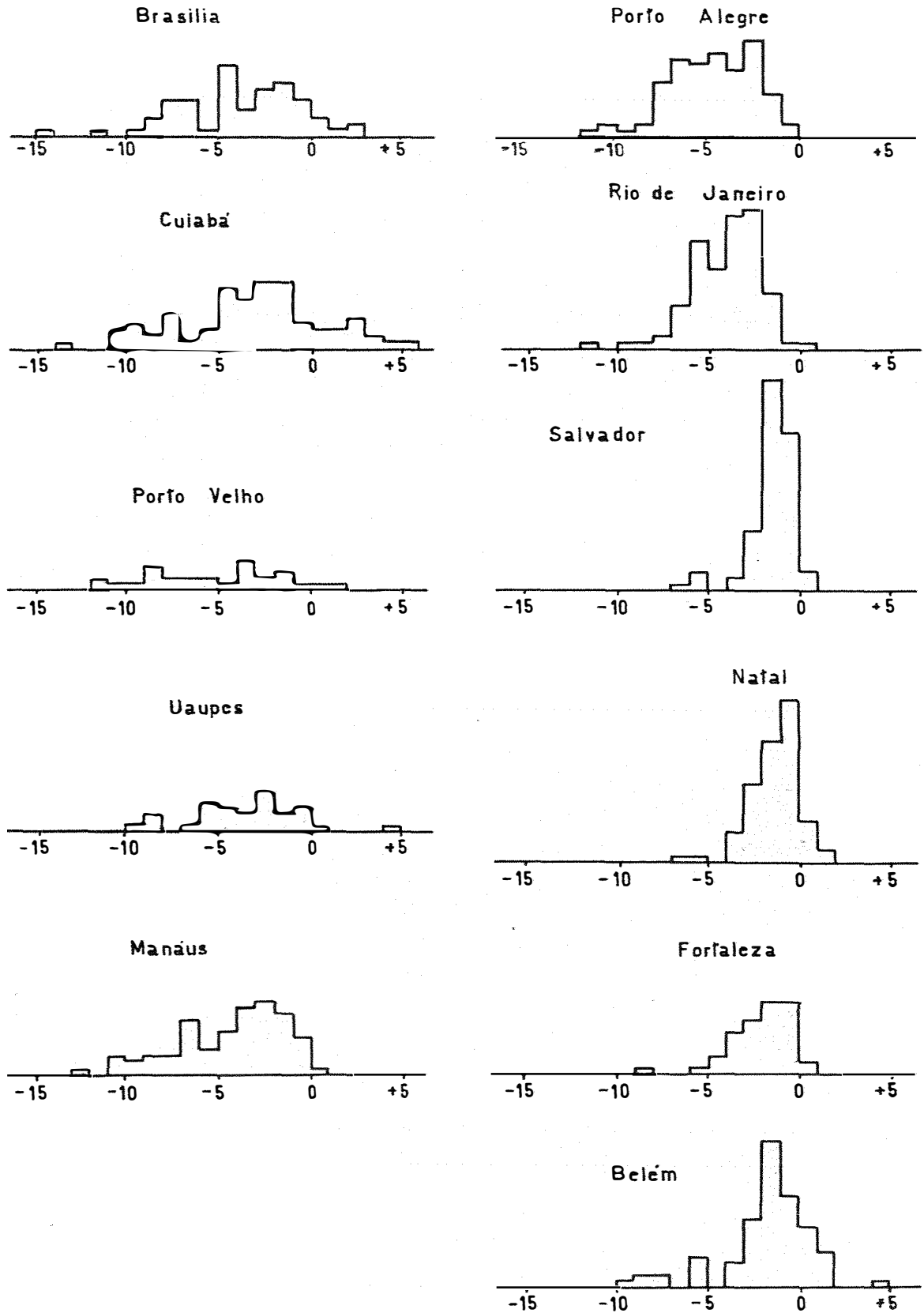


Fig. 6.5 DISTRIBUIÇÕES DE FREQUÊNCIA DE δ_{18} POR LOCALIDADE (EM %).

de δ_{18} das várias localidades consideradas; pode-se verificar que as cidades costeiras (a direita, na Figura 6.5.) apresentam distribuições de frequência bastante menos dispersas daquelas das cidades continentais (a esquerda, na Figura 6.5.).

Observa-se também um apreciável deslocamento da moda nas estações costeiras, enquanto que a elevada dispersão associada às localidades continentais não permite verificar a existência ou menos deste efeito.

Da Figura 6.1. infere-se que a localização da moda depende do valor mínimo de ΔT , sendo mais negativa quanto menor for ΔT .

Pela Figura 6.5. deduz-se, portanto, que o valor mínimo médio de ΔT aumenta de Porto Alegre a Salvador para depois manter-se mais ou menos constante para as estações de menor latitude; a dispersão das distribuições de frequência não permite formular uma estimativa quantitativa do valor de ΔT associado a tais modas.

Na Figura 6.6. são representadas as distribuições de frequência dos $\delta_{\mathcal{D}}$ que confirmam quanto afirmado no caso dos δ_{18} .

6.2. A relação $\delta_{\mathcal{D}} = f(\delta_{18})$

Considerando agora os valores de $\delta_{\mathcal{D}}$ e δ_{18} de cada ponto é evidente, pela forma e disposição da área acessível, que existirá uma significativa correlação linear entre tais enriquecimentos isotópicos; a correlação será tanto mais acentuada quanto menor for a amplitude transver-

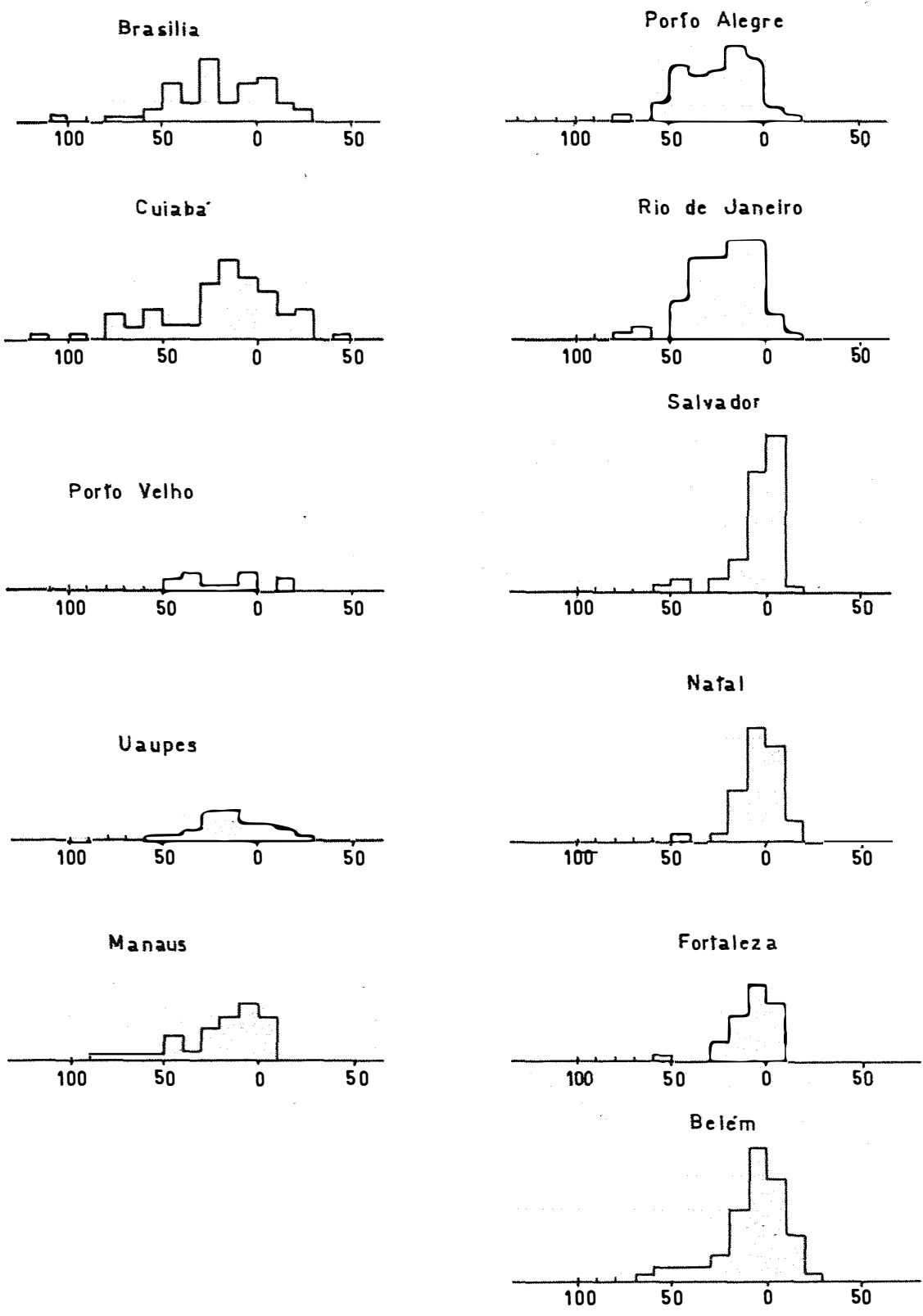


Fig. 6.6 DISTRIBUIÇÃO DE FREOUÊNCIA δ_D POR LOCALIDADE (EM %).

sal da correspondente área acessível, ou, em termos dos parâmetros que definem essa área, quanto menores forem as variabilidades de TEE e de ΔT .

O coeficiente angular da reta de regressão será numericamente próximo ao valor da pendência média do trapezoide, qualquer seja o tipo de formulas utilizadas para estimá-lo; por quanto visto no capítulo 4., pode-se prever que o valor deste coeficiente angular será, em geral, próximo de 8.

A pendência média do trapezoide é função do valor médio de T_2 , a temperatura de condensação, dado que quanto menor for T_2 maior é a pendência média da LP correspondente e o trapezoide é delimitado por duas linhas de precipitação.

Contudo a variação da pendência média em função de T_2 é bastante reduzida, dado que varia de 7,9 a 8,5 quando T_2 varia de 30°C a 0°C (vide subcapítulo 4.2.); esta variação é da mesma ordem da variação da tangente ao longo de uma LP . Por isto, se os pontos forem concentrados na região mais próxima de LZ o coeficiente angular fornecido pela regressão tenderá a ser mais elevado de que a pendência média do trapezoide.

A variação prevista em função de T_2 pode ser totalmente marcarada pelas características da distribuição longitudinal dos pontos.

O valor 8 encontrado no caso da Linha Meteórica indica essencialmente que tal Linha é consistente com os modelos apresentados, e nada mais.

Pode-se eventualmente afirmar que esta pendência subestima

a pendência média do trapezoide, dado que a presença no conjunto dos da dos de pontos bastante afastados da origem, correspondente a valores de δ próximos a LV , influencia mais a determinação do coeficiente angular da reta de regressão quer pelas peculiaridades algébricas das fórmulas utili zadas, quer pela menor dispersão transversal associada aos valores mais negativos.

Neste contexto, é necessário enfatizar que o valor numérico das estimativas dos coeficientes da Linha Meteórica pode ter somente um caráter semiquantitativo, não somente pelas considerações acima expostas, mas também porque as hipóteses básicas do modelo estatístico, subjacente às formulas utilizadas para estimar tais coeficientes, não são veri ficadas.

O modelo estatístico requer que a variável considerada independente, neste caso δ_{1g} , seja isenta de erro ou pelo menos apresente um erro relativo bastante menor daquele associado à variável considerada dependente. É fácil verificar que os erros relativos associados a δ_{1g} e δ_D são exatamente da mesma ordem de tamanho e além disto não existe nenhuma justificativa físico-química para escolher um dos dois enriquecimentos co mo independente; a escolha de δ_{1g} como variável independente deve-se a critérios estéticos e ao fato que os primeiros diagramas $\delta_D \times \delta_{1g}$ mostravam δ_{1g} no eixo das abscissas.

Outra hipótese básica do modelo estatístico é que a distribuição dos valores da variável considerada dependente apresente uma variancia constante ao longo da linha de regressão; por quanto visto, no

subcapítulo precedente, esta condição não é verificada dado que a dispersão dos pontos tende a aumentar ao se aproximar da origem.

Estas inconsistências não afetam, contudo, as considerações que estão sendo desenvolvidas, face ao nível semiquantitativo no qual estão, conscientemente, sendo mantidas.

Passando a analisar o coeficiente linear da reta de regressão, tem-se que ele depende substancialmente do valor de ΔT ; quanto maior for ΔT maior resultará o coeficiente linear; em particular este coeficiente possui o mesmo sinal de ΔT e anula-se, portanto, com ΔT .

Para interpretar o valor positivo, $+ 10^0/00$, do coeficiente linear associado à Linha Meteórica não é necessário recorrer a processos de não-equilíbrio, dado que tal valor é perfeitamente consistente com os modelos, todos eles de equilíbrio aqui apresentados; segundo estes modelos, um coeficiente linear da ordem de $+ 10^0/00$ indica simplesmente que a diferença entre a temperatura efetiva de evaporação, T_{EE} , e a temperatura de condensação, T_2 , é da ordem de $20 - 25^{\circ}\text{C}$ e que $T_2 < T_{EE}$.

A determinação das retas de regressão, para as localidades que estamos analisando, fornece os resultados apresentados na Tabela 6.2., onde foram indicados os limites de confiança e os coeficientes de determinação somente para que se possa ter uma idéia da variabilidade dos valores disponíveis, dado que, por quanto visto, uma interpretação estatística rigorosa não tem sentido.

Por quanto afirmado, podem ser comparadas somente as loca-

lidades que apresentam uma distribuição de frequência dos δ similar, face à influência que tal distribuição tem sobre o cálculo dos coeficientes da reta de regressão.

Tabela 6.2. Coeficientes lineares (a) e angulares (b) das retas de regressão e coeficientes de correlação (r^2). (Os intervalos de confiança é fixado em 2σ).

Localidade	b	a	r^2
Rio de Janeiro	8,2 ± 0,6	14 ± 3	0,92
Salvador	8,7 ± 1,2	11 ± 3	0,80
Porto Alegre	7,5 ± 0,7	10 ± 4	0,88
Fortaleza	6,7 ± 0,8	5 ± 2	0,90
Belém	6,4 ± 0,6	4 ± 2	0,90
Natal	5,1 ± 1,6	5 ± 3	0,56
Manaus	8,1 ± 0,5	13 ± 3	0,96
Porto Velho	7,2 ± 0,6	10 ± 3	0,97
Cuiabá	7,5 ± 0,4	8 ± 2	0,97
Brasília	7,5 ± 0,4	10 ± 2	0,95
Uaupês	5,8 ± 1,1	4 ± 5	0,84

O conjunto das localidades costeiras apresenta-se como constituído por dois grupos diferentes; o primeiro abrange as localidades de mais elevada latitude: Porto Alegre, Rio de Janeiro e Salvador, e o segundo as localidades de baixa latitude: Natal, Fortaleza e Belém.

O valor do coeficiente linear do primeiro grupo não é muito diferente daquele da Linha Meteorológica e portanto indica um valor de ΔT da ordem de 25°C ; o coeficiente angular não se afasta apreciavelmente do valor 8, apresentando uma pequena tendência a ser um pouco maior, o que indicaria, descontando o efeito da distribuição, um valor de T_2 mais próximo de 0°C de que nas outras localidades. O relativamente baixo valor de Porto Alegre parece imputável à maior dispersão da distribuição de frequência, apresentada pelos valores associados à esta localidade, que, como foi visto, pode determinar uma subestimação desse coeficiente.

Por quanto concerne o segundo grupo, os baixos valores do coeficiente angular indicam uma T_2 sistematicamente maior relativamente aos correspondentes valores do primeiro grupo, enquanto os baixos valores do coeficiente linear indicam um ΔT sistematicamente menor.

Estas considerações são evidentemente consistentes com as diferenças entre as condições climáticas prevalecentes nas localidades consideradas.

Excluindo para o momento as localidades pertencentes à Bacia Amazônica: Manaus e Uaupês, pode-se observar nas localidades continentais uma sistemática diminuição do valor do coeficiente angular relativamente ao primeiro grupo de estações costeiras acima analisado. Esta diferença pode obviamente ser atribuída ao efeito da distribuição de frequência que sendo mais dispersa nas estações continentais tende a fornecer valores menores do coeficiente angular; contudo também os valores dos coeficientes lineares são sistematicamente menores o que indica uma diminuição

de ΔT que seria consistente com o aumento de T_2 .

Considerando agora Manaus e Uaupês, verifica-se que estas localidades parecem apresentar condições climáticas totalmente diferentes, em contraste com a relativa proximidade geográfica e a aparente uniformidade da Bacia Amazônica; mesmo tendo presente que a amostragem relativa a Uaupês apresente uma eficiência bastante reduzida (vide subcapítulo 5.1.) as diferenças entre os coeficientes determinados são demasiadamente elevadas para não serem significativas. Estas considerações sugerem que as massas de vapor que atingem as duas localidades sejam, em geral, bastante diferentes.

Pode-se concluir esta análise com algumas considerações sobre o coeficiente de determinação r^2 (Tabela 6.2., coluna 3). Independentemente da validade ou menos do modelo estatístico, o valor de r^2 representa a fração de dispersão dos dados explicada pela regressão linear; quanto maior for r^2 menores serão os desvios dos pontos relativamente à reta calculada.

Mas tais desvios são conexos com a dispersão transversal dos pontos no trapezoide a ele acessível e portanto à variabilidade dos valores de ΔT .

Pelos valores da Tabela 6.2., verifica-se que as estações continentais apresentam uma variabilidade de ΔT bastante reduzida e similar uma às outras; enquanto no primeiro grupo das estações costeiras, Salvador apresenta uma variabilidade de ΔT superior àquela das outras localidades do mesmo grupo.

No segundo grupo de estações costeiras, Natal apresenta um valor de κ^2 invulgarmente baixo indicando que as condições climáticas, a nível local, são bastante diferentes e, em particular, mais variáveis daquelas prevalentes em Fortaleza e Belém.

Enfim, também o valor de κ^2 de Uaupês indica uma variabilidade maior nas condições climáticas relativamente a Manaus, o que reafirma uma caracterização climática distinta por estas duas cidades.

6.3. A influência da evapotranspiração na Bacia Amazônica

A análise desenvolvida no subcapítulo precedente mostra que as composições isotópicas das precipitações no Brasil, são consistentes quer com o modelo de equilíbrio entre as fases quer com o modelo de tipo Rayleigh. O parâmetro que permitiria distinguir tais modelos é F_v , a fração residual do vapor, dado que por quanto visto nos subcapítulos 4.2 e 4.3., por um mesmo valor de F_v , o modelo de tipo Rayleigh fornece enriquecimentos isotópicos mais positivos do que o modelo de equilíbrio entre as fases.

Para poder estimar F_v seria necessário conhecer a quantidade total de vapor que atinge as localidades de interesse; este dado é presentemente disponível somente para a Bacia Amazônica.

A principal fonte do vapor que atinge a Bacia Amazônica é o Oceano Atlântico e o fluxo de vapor é predominantemente zonal no sentido Leste-Oeste (MARQUES, 1976a).

Portanto considera-se, como foi exposto no subcapítulo 5.3., uma faixa de 5° de latitude e 24° de longitude delimitada ao Norte pelo Equador e ao Leste pelo meridiano $48^{\circ}30'W$; esta faixa é subdividida, para fins de computação, em 8 setores de 3° de longitude de largura.

Limitando todas as considerações que seguem ao fluxo zonal, tem-se que a quantidade média mensal, Q , de vapor transportado na inteira área considerada é dada pelos valores apresentados na Tabela 6.3.; nesta tabela são também reportados os valores mensais da precipitação P e os valores mensais da evapotranspiração potencial E . Com exclusão deste últimos, que representam estimativas médias (vide Tabela 5.8.), todos os valores referem-se ao ano de 1974, e foram computados a partir das Tabelas 5.7. e 5.9.

Pode-se observar que nos primeiros 5 anos a quantidade de vapor transportada pelo fluxo zonal é inferior ao volume total das precipitações, como é evidenciado pelo valor de $\Delta = Q - P$ na terceira coluna da Tabela 6.3. É bastante sugestivo observar que os valores mínimos de Δ são aproximativamente iguais, em modulo, à quantidade total de vapor associada a evapotranspiração potencial.

A menos que se generalizem adequadamente os modelos apresentados, é evidente que eles não são aplicáveis nos meses em que Δ é negativo. Mesmo para os outros meses, é necessário fazer um certo número de aproximações, dado que faltam os valores experimentais de vários parâmetros, quais, por exemplo, a composição isotópica inicial da massa de vapor e a fração residual de vapor F_v .

Tabela 6.3. Valores mensais (em 10^{17} gm) do fluxo zonal de vapor (Q), de precipitação (P), da evapotranspiração potencial (E) para a Bacia Amazônica em 1974.

meses	Q	P	$\Delta = Q - P$	E*
Janeiro	2,731	3,905	-1,174	1,671
Fevereiro	4,132	4,361	-0,229	1,665
Março	3,123	4,421	-1,298	1,618
Abril	3,445	4,309	-0,864	1,528
Maiο	2,973	4,589	-1,616	1,543
Junho	3,989	3,757	0,232	1,496
Julho	2,704	2,323	0,381	1,623
Agosto	3,743	1,581	2,162	1,819
Setembro	3,989	2,071	1,918	1,967
Outubro	3,752	1,676	2,076	1,998
Novembro	4,054	2,157	1,897	1,856
Dezembro	4,356	3,434	0,922	1,729

* Os valores de E são valores médios.

Para estimar a composição isotópica inicial do vapor, considere-se o setor, de 5° de latitude e 3° de longitude, que delimita a Leste a zona considerada.

A este setor, que será denominado S_1 , pertencem as estações de Belém, e de São Sebastião, Santa Cruz do Ararí e Cachoeira do Ararí; estas últimas localizadas na Ilha de Marajó. Todas elas são concen-

tradas na região mais oriental do setor e portanto, não podem ser consideradas como representativas do setor inteiro; contudo existem dados isotópicos da estação de Amapá localizada perto do extremo Oeste do setor considerado, mesmo que deslocada de alguns minutos ao Norte do Equador.

A composição isotópica média das precipitações no primeiro setor é, portanto, estimada pela média ponderada dos valores em Amapá, e nas outras quatro estações citadas.

As estimativas dos δ_{18} assim obtidas, são reportadas na Tabela 6.4..

Pelas relações deduzidas nos subcapítulos 4.2. e 4.3., pode-se escrever:

$$\alpha_{18}(v_1.V) = \frac{(1 - F_{v1})\alpha_{18}(c.v) + F_v}{\alpha_{18}(c.v)} \alpha_{18}(C_1.V) \dots (6.4.)$$

e

$$\alpha_{18}(v_1.V) = \frac{1 - F_v}{1 - F_{v1} \alpha_{18}(c.v)} \cdot \alpha_{18}(\bar{C}_1.V) \dots (6.5.)$$

onde o índice 1 refere-se ao setor S_1 , o símbolo V indica que os fatores de enriquecimentos são relativos a referência internacional V-SMDW e $\alpha_{18}(c.v)$ é o fator de fracionamento instantâneo à temperatura T_2 de condensação; a relação (6.4.) refere-se ao modelo de equilíbrio entre as fases e a relação (6.5.) ao modelo tipo Rayleigh.

Para determinar o valor de $\alpha_{18}(v_1.V)$, que caracteriza a composição isotópica da massa de vapor de S_1 , é necessário estimar

$$\alpha_{18}(c.v) \text{ e } F_{v1}.$$

Tabela 6.4. Estimativas dos valores de δ_{18} médios para o primeiro setor S_1 .

mês	δ_{18} (‰)
Janeiro	-6,4
Fevereiro	-5,0
Março	-4,7
Abril	-4,6
Maio	-6,1
Junho	-3,9
Julho	-2,1
Agosto	-1,9
Setembro	-1,5
Outubro	-1,1
Novembro	-0,4
Dezembro	-2,1

No caso de $\alpha_{18}(c.v)$ utiliza-se o valor fornecido pela 3.29. quando a temperatura T_2 é dada pela temperatura média da camada de 850 mbar em Belém; esta camada foi escolhida porque, conforme *MARQUES (1976a)* é a camada mediana para a coluna de vapor. Os valores de T_2 foram incluídos na Tabela 5.10..

Quanto a F_{v1} , será estimado pela:

$$F_{v1} = \frac{Q_1 - P_1}{Q_1} \dots\dots\dots (6.6.)$$

onde P_1 é a precipitação mensal no setor S_1 e Q_1 a quantidade total de vapor; esta estimativa fornece um valor de F_{v1} provavelmente em excesso dado que, em geral, nem toda a fase condensada precipita.

Computando as relações (6.3.) e (6.4.) em correspondência dessas estimativas, obtem-se, para $\delta_{18}(v_1, v)$, os valores reportados na Tabela 6.5.. Os valores dos últimos 7 meses são consistentes com os dados experimentais reportados por *CRAIG e GORDON (1965)* para o vapor do Atlântico Norte, e cerca 20°N , que fornecem valores de δ_{18} entre -9,6 e $-11,3^{\circ}/\text{oo}$.

Admitindo que a composição isotópica do vapor do Oceano Atlântico varia com a latitude como aquela do vapor do Oceano Pacífico, pode-se afirmar que o intervalo de valores indicado não muda apreciavelmente para latitudes mais próximas do Equador geográfico de que 20°N ; além disto, os valores mais negativos dos primeiros 5 meses seriam associados com massas de vapor que se originam mais ao Norte de que 20°N , dado que valores da ordem de $-14^{\circ}/\text{oo}$ foram medidos, por *CRAIG e GORDON (1965)*, no vapor do Oceano Pacífico entre 20 e 25°N . Tal origem seria consistente com as características gerais do movimento das massas de ar na região considerada, que no verão encontra-se na zona de convergência de massas de ar localizadas em latitudes relativamente elevadas ao Norte do Equador geográfico.

Tabela 6.5. Estimativas de δ_{18} (em ‰) do vapor oceânico segundo a relação (6.2.) (a) e a relação (6.3.) (b).

mês	a	b
Janeiro	-14,3	-15,2
Fevereiro	-13,5	-14,2
Março	-13,3	-14,0
Abril	-12,9	-13,7
Maiο	-14,5	-15,5
Junho	-11,7	-12,6
Julho	-10,8	-11,4
Agosto	-10,5	-11,1
Setembro	-10,3	-10,8
Outubro	-10,0	-10,5
Novembro	-9,5	-9,8
Dezembro	-10,8	-11,3

Pelos modelos apresentados no capítulo 4., pode-se escrever:

$$\alpha_{18}(v_2.V) = \frac{1}{(1 - F_{v1})\alpha_{18}(c.v) + F_{v1}} \alpha_{18}(v_1.V) \dots (6.7.)$$

e

$$\alpha_{18}(v_2.V) = \frac{F_{v1} \alpha_{18}(c.v)}{F_{v1}} \alpha_{18}(v_1.V) \dots (6.8.)$$

onde $\alpha_{18}(v_2.V)$ caracteriza a composição isotópica do vapor residual em S_1 e portanto do vapor que alcança o setor sucessivo, S_2 .

A quantidade média mensal de vapor transportada de S_1 em S_2 será evidentemente dada por:

$$Q_2 = Q_1 - P_1 \dots (6.9.)$$

Podemos generalizar todas as relações apresentadas para um genérico setor S_n .

Tem-se:

$$\alpha_{18}(c_n.V) = K'_n \alpha_{18}(v_n.V) \dots (6.10.)$$

e

$$\alpha_{18}(v_{n+1}.V) = K''_n \alpha_{18}(v_n.V) \dots (6.11.)$$

onde

$$K'_n = \frac{\alpha_{18}(c.v)}{(1 - F_{vn}) \alpha_{18}(c.v) + F_{vn}} \dots (6.12.)$$

e

$$K_n'' = \frac{1}{(1 - F_{vn}) \alpha_{18}(c.v) + F_{vn}} \dots\dots\dots (6.13.)$$

no caso do modelo de equilíbrio entre as fases; ou, também,

$$K_n' = \frac{1 - F_{vn} \alpha_{18}(c.v)}{1 - F_{vn}} \dots\dots\dots (6.12.)$$

e

$$K_n'' = \frac{F_{vn} \alpha_{18}(c.v)}{F_{vn}} \dots\dots\dots (6.13.)$$

no caso do modelo tipo Rayleigh.

As relações (6.10.) e (6.11.) acompanhadas pelas:

$$Q_n = Q_{n-1} - P_{n-1} \dots\dots\dots (6.9.)$$

$$F_{vn} = \frac{Q_n - P_n}{Q_n} \dots\dots\dots (6.6.)$$

permitem computar os enriquecimentos isotópicos das precipitações, setor por setor.

Os valores de δ_{18} assim obtidos para os últimos 7 meses de 1974, que são os únicos aos quais os modelos podem ser aplicados, são apresentados na Tabela 6.6. Na mesma tabela são reportados os valores experimentais de δ_{18} de várias localidades da Bacia Amazônica; as colunas nas quais são apresentados os valores experimentais foram intercalados às colunas dos valores computados respeitando, quanto possível, a relação espacial entre os setores e as várias localidades. Assim, por exemplo, os

Tabela 6.6. Valores computados de δ_{1g} (°/oo) segundo os modelos de equilíbrio (E) e de Rayleigh (R) e valores experimentais de δ_{1g} (°/oo) das localidades de Taperinha (T), Manaus (M), Uaupês (U) e Benjamin Constant (BC).

mês	S ₁	S ₂	T	S ₃	S ₄	M	S ₅	S ₆	S ₇	U	BC	S _g	
Jun.	E	-3,9	-6,1	-4,5	-8,0	-9,4	-8,9	-9,9	-14,1	-17,6	-8,9	-	-13,8
	R	-3,9	-6,3		-8,6	-10,4		-12,0	-15,7	-19,8			-25,2
Jul.	E	-2,1	-3,4	-3,8	-4,5	-5,4	-3,1	-6,3	-7,4	-8,5	-5,6	-	-9,3
	R	-2,1	-3,4		-4,7	-5,8		-6,8	-7,8	-8,9			-10,1
Ago.	E	-1,9	-3,2	-1,9	-3,7	-4,3	-2,0	-4,5	-4,9	-5,4	-2,2	-1,3	-6,7
	R	-1,9	-3,2		-4,2	-4,7		-5,1	-5,5	-5,9			-6,3
Set.	E	-1,5	-2,7	-0,4	-3,8	-4,4	-	-5,0	-5,7	-6,4	-3,8	-0,1	-7,3
	R	-1,5	-2,7		-3,9	-4,8		-5,5	-6,2	-7,0			-7,8
Out.	E	-1,1	-2,2	-2,2	-3,1	-3,5	-2,2	-4,1	-4,6	-5,0	-2,6	-	-5,6
	R	-1,1	-2,2		-3,2	-3,9		-4,4	-5,0	-5,5			-6,0
Nov.	E	-0,4	-1,6	-2,9	-2,9	-3,8	-2,5	-4,7	-5,4	-6,0	-3,6	-8,1	-6,9
	R	-0,4	-1,5		-2,8	-4,0		-4,9	-5,7	-6,5			-7,1
Dez.	E	-2,1	-3,1	-5,5	-4,2	-5,4	-3,9	-7,2	-8,9	-11,1	-2,9	-9,1	-13,8
	R	-2,1	-3,2		-4,4	-5,6		-7,2	-9,1	-11,3			-14,0

valores correspondentes a Manaus que se encontra a cerca de 60°W de longitude foram colocados entre os setores S_4 e S_5 , dado que o S_4 acaba em $60^{\circ}30'\text{W}$.

Pode-se assim observar que o ajuste entre os dados experimentais e os calculados é bastante pobre, sendo estes últimos sistematicamente mais negativos.

Os valores apresentados na Tabela 6.2. sugerem uma modificação dos modelos teóricos, que não afeta os seus princípios básicos, mas somente a estimativa da massa de vapor responsável pelas precipitações.

A evapotranspiração será portanto incluída como fonte de vapor adicional; deste modo os modelos poderão ser aplicados ao período inteiro considerado, dado que o volume total da precipitação resulta sempre menor da massa total de vapor disponível. A única exceção a quanto afirmado é constituída pelos valores correspondentes ao mês de maio, que contudo pode ser atribuída à imprecisão das medidas.

Voltando a considerar o primeiro setor S , para estimar novamente a composição isotópica da massa de vapor transportada pelo fluxo zonal, tem-se a seguinte situação: o fluxo zonal fornece uma quantidade Q_0 de vapor cuja composição isotópica é caracterizada por $\alpha_{18}(Q_0.V)$, enquanto a evapotranspiração fornece uma quantidade de vapor E_1 cuja composição isotópica é caracterizada por $\alpha_{18}(E_1.V)$.

A massa total de vapor é agora:

$$Q_1 = Q_0 + E_1 \dots\dots\dots (6.14.)$$

e sua composição isotópica é caracterizada pela:

$$\alpha_{18}(v1.V) = \frac{Q_0 \alpha_{18}(v0.V) + E_1 \alpha_{18}(E1.V)}{Q_1} \dots\dots\dots (6.15.)$$

Para poder estimar $\alpha_{18}(v0.V)$ é agora necessário conhecer também $\alpha_{18}(E1.V)$, isto é, a composição isotópica do vapor fornecido pela evapotranspiração.

Não possuindo valores experimentais de $\alpha_{18}(E1.V)$, admite-se que:

$$\alpha_{18}(E1.V) = \alpha_{18}(C1.V) \dots\dots\dots (6.16.)$$

isto é, que a composição isotópica do vapor evapotranspirado é igual aque la da precipitação no setor considerado; esta hipótese baseia-se no fato que estão sendo utilizados valores médios mensais e que a evapotranspiração é um processo que não induz um fracionamento isotópico líquido na água.

Introduzindo a (6.15.) e a (6.16.) nas (6.4.) e (6.5.) podem ser computados os valores de $\delta_{18}(v0.V)$ apresentados na Tabela 6.7.

Estes resultados são sistematicamente inferiores daqueles da Tabela 6.5., contudo permanecem consistentes com os valores experimentais de *CRAIG e GORDON (1965)* e apresentam a mesma variabilidade ao longo do ano já discutida precedentemente.

Podem agora ser computados os enriquecimentos isotópicos das precipitações ao longo da Bacia, considerando a contribuição da evapo transpiração em cada um dos setores.

Tabela 6.7. Estimativas de $\delta_{18}(v_o.V)$ para o vapor oceânico, tendo presente a contribuição da evapotranspiração.

mês	Equilíbrio	Rayleigh
Janeiro	-15,0	-16,0
Fevereiro	-14,0	-14,7
Março	-14,0	-14,6
Abril	-13,5	-14,2
Mai	-14,5	-15,5
Junho	-12,2	-13,2
Julho	-11,4	-12,0
Agosto	-11,2	-11,8
Setembro	-11,0	-11,5
Outubro	-10,8	-11,3
Novembro	-10,0	-10,5
Dezembro	-11,3	-11,9

Por um genérico setor S_n pode-se escrever:

$$Q_n = Q_{n-1} - P_{n-1} + E_n$$

$$F_{vn} = \frac{Q_n - P_n}{Q_n}$$

$$\alpha_{18}(v_n.V) = \frac{(Q_{n-1} - P_{n-1})\alpha_{18}(v_{n-1}.V) + E_n\alpha_{18}(c_n.V)}{Q_n}$$

$$\alpha_{18}(c_n.V) = K'_n \alpha_{18}(v_n.V)$$

$$\alpha_{18}(v'_n, V) = K''_n \alpha_{18}(v_n, V)$$

onde K'_n e K''_n são definidos pelas (6.12.) e (6.13.) no caso do modelo de equilíbrio entre as fases e pelas (6.12!) e (6.13!) no caso do modelo tipo Rayleigh; $\alpha_{18}(v'_n, V)$ caracteriza a composição isotópica da massa de vapor que é transmitida pelo fluxo zonal do setor S_n ao setor $S_{(n-1)}$.

Utilizando as relações acima apresentadas e os valores de $\alpha_{18}(v_0, V)$ da Tabela 6.4., calculam-se os valores de δ_{18} apresentados na Tabela 6.8..

Pode-se observar que os valores computados ajustam-se melhor aos valores experimentais, mesmo que ainda as diferenças sejam em vários casos bastante significativas.

O melhor ajuste dos modelos modificados pode ser evidenciado calculando a soma dos quadrados dos desvios entre valores experimentais e computados para os vários modelos em correspondência de uma mesma localidade; deste modo obtém-se os valores da Tabela 6.9.

É evidente que a introdução da evapotranspiração, como fonte de vapor, aumenta apreciavelmente a concordância entre os valores computados e os valores experimentais.

Excluindo o valor computado de janeiro, evidentemente inconsistente com os dados experimentais, foram computados os desvios quadráticos médios entre valores teóricos e experimentais obtendo-se para Tapeirinha os valores $\delta_E = 1,4^0/00$ e $\delta_R = 1,1^0/00$ e para Manaus $\delta_E = \delta_R = 1,1^0/00$, onde os índices E e R referem-se aos modelos de equilíbrio entre as

Tabela 6.8. Valores computados de $\delta_1\%$ (em $^{\circ}/\infty$) segundo os modelos de equilíbrio (E) e de Rayleigh (R) e valores experimentais das localidades de Taperinha (T), Manaus (M), Uaupês (U) e Benjamin Constant (BC) incluindo o efeito da evapotranspiração.

mês	S ₁	S ₂	T	S ₃	S ₄	M	S ₅	S ₆	S ₇	U	BC	S ₈
Jan.	E -6,4 R -6,4	-7,7 -7,9	-	-8,6 -8,9	-9,7 -10,0	-5,6	-10,1 -10,8	-11,6 -11,8	-13,4 -13,6	-2,8	-4,3	-15,1 -15,6
Fev.	E -5,0 R -5,0	-5,7 -5,7	-	-6,2 -6,4	-6,9 -7,0	-8,7	-8,4 -8,1	-10,2 -10,0	-12,6 -12,4	-4,3	-6,8	-15,0 -15,1
Mar.	E -4,7 R -4,7	-5,1 -5,3	-7,8	-5,3 -5,5	-5,8 -5,9	-7,4	-6,9 -6,7	-9,4 -8,7	-13,1 -12,5	-1,6	-4,0	-17,3 -17,9
Abr.	E -4,6 R -4,6	-5,9 -5,8	-8,4	-7,2 -7,1	-8,6 -8,6	-7,4	-9,7 -10,0	-11,6 -11,6	-14,6 -14,5	-5,2	-9,0	-18,0 -18,3
Mai.	E -6,1 R -6,1	-7,1 -7,4	-7,8	-8,1 -8,5	-9,6 -9,8	-11,2	-11,8 -11,9	-14,2 -14,5	-18,9 -19,0	-6,5	-9,9	-26,7 -28,9
Jun.	E -3,9 R -3,9	-5,5 -5,7	-4,5	-6,4 -7,0	-6,7 -7,6	-8,9	-7,0 -7,9	-8,2 -8,7	-9,0 -9,8	-8,9	-	-10,1 -10,8
Jul.	E -2,1 R -2,1	-2,8 -2,9	-3,8	-3,2 -3,3	-3,1 -3,5	-3,1	-3,1 -3,5	-3,3 -3,6	-3,3 -3,7	-5,6	-	-3,5 -3,8
Ago.	E -1,9 R -1,9	-2,5 -2,5	-1,9	-2,2 -2,6	-1,8 -2,3	-2,0	-1,5 -2,0	-1,2 -1,7	-1,0 -1,5	-2,2	-1,3	-0,7 -1,2
Set.	E -1,5 R -1,5	-2,0 -2,0	-0,4	-2,2 -2,3	-1,9 -2,2	-	-1,7 -2,1	-1,6 -1,9	-1,5 -1,8	-3,8	-0,1	-1,4 -1,7
Out.	E -1,1 R -1,1	-1,6 -1,5	-2,2	-1,6 -1,7	-1,2 -1,5	-2,2	-1,0 -1,2	-0,7 -1,0	-0,4 -0,8	-2,6	-	-0,2 -0,5
Nov.	E -0,4 R -0,4	-1,0 -0,9	-2,9	-1,4 -1,4	-1,5 -1,7	-2,5	-1,5 -1,7	-1,4 -1,6	-1,2 -1,5	-3,6	-8,1	-1,0 -1,3
Dez.	E -2,1 R -2,1	-2,6 -2,7	-5,5	-3,0 -3,2	-3,5 -3,6	-3,9	-4,3 -4,3	-4,8 -4,9	-5,4 -5,6	-2,9	-9,1	-6,1 -6,2

Tabela 6.9. Desvios e soma dos quadrados (SQ) dos desvios entre valores experimentais e teóricos de δ_{18} , em ‰ (a = sem evapotranspiração; b = com evapotranspiração; Eq = modelos de equilíbrio entre as fases, R = modelo de Rayleigh).

Mês	Taperinha				Manaus			
	Eq		R		Eq		R	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Junho	-1,6	-1,0	-1,8	-1,2	-0,5	+2,2	-1,5	+1,3
Julho	+0,4	+1,0	+0,4	+0,9	-2,3	0,0	-2,7	-0,4
Agosto	-1,3	-0,6	-1,3	-0,6	-2,3	+0,2	-2,7	-0,3
Setembro	-2,3	-1,6	-2,3	-1,6	-	-	-	-
Outubro	0,0	+0,6	0,0	+0,7	-1,3	+1,0	-1,7	+0,7
Novembro	+1,3	+1,9	+1,4	+2,0	-1,3	+1,0	-1,5	+0,8
Dezembro	+2,4	+1,9	+2,3	+1,8	-1,5	+0,4	-1,7	+0,3
SQ	17,2	12,5	17,6	12,9	16,5	7,0	28,9	3,2

fases e de Rayleigh, respectivamente. Por estes valores, deve-se concluir que nenhum dos modelos é melhor de que outro. O cálculo da soma dos desvios indica que existe uma tendência para os modelos fornecerem valores ligeiramente mais positivos do que os experimentais.

As discrepâncias que ainda permanecem são particularmente evidentes nos meses de verão. Se for correta a estimativa da composição isotópica do vapor inicial deve deduzir-se que tal composição não é representativa para o fluxo zonal de vapor, podendo ser mais representativa para o fluxo meridional. Esta consideração seria consistente com a provável localização da região de origem do vapor, mais ao Norte de que 20° - 25° N de latitude.

Salvo algumas exceções, os valores de Uaupês não se ajustam aos valores computados, confirmando as diferentes condições meteorológicas, entre esta localidade e Manaus; já inferidas no subcapítulo precedente.

Também os valores de Benjamin Constant, no extremo Oeste da faixa considerada, são apreciavelmente diferentes dos computados; isto parece indicar que o modelo não consegue representar, mesmo com uma certa aproximação, as condições meteorológicas daquela localidade. A ausência de valores experimentais entre Manaus e Benjamin Constant não permite decidir se a falta de ajuste é devida a condições meteorológicas peculiares nesta última localidade ou se é imputável às aproximações das estimativas dos parâmetros utilizados para computar os valores teóricos.

Os resultados obtidos tendem a confirmar a necessidade de

considerar a evapotranspiração como uma apreciável fonte de vapor no balanço hidrológico da Bacia Amazônica.

Uma estimativa aproximada da fração de precipitação condensada a partir do vapor fornecido pela evapotranspiração, pode ser obtida considerando a precipitação como constituída de duas partes p_E e p_Q devidas respectivamente à evapotranspiração e ao fluxo de vapor zonal, isto é

$$P = p_E + p_Q$$

Admitindo que cada contribuição seja proporcional às correspondentes quantidades de vapor, pode-se escrever:

$$p_E = \gamma E \qquad p_Q = \beta Q$$

A fração de precipitação devida a evapotranspiração será agora

$$\frac{p_E}{P} = \frac{\gamma E}{\gamma E + \beta Q} = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{\gamma} \frac{Q}{E}}$$

No modelo utilizado para a determinação dos enriquecimentos isotópicos das precipitações ao longo da bacia é implícita a hipótese que a probabilidade de precipitação do vapor é independente da sua origem; isto significa por $\gamma = \beta$.

Considerando a bacia de um ponto de vista global, obtem-se os valores de p_E/P apresentados na Tabela 6.10.

O valor médio de 0,32 é consistente com o valor médio 0,31

computado a partir das estimativas de *MOLIION (1975)* para a fração de precipitação devida à reciclagem rápida do vapor e portanto, constituiria uma estimativa por defeito de influência da evapotranspiração nas precipitações da Bacia Amazônica.

Tabela 6.10. Fração de precipitação devida à evapotranspiração

mês	
Janeiro	0,38
Fevereiro	0,29
Março	0,34
Abril	0,31
Maio	0,34
Junho	0,27
Julho	0,38
Agosto	0,33
Setembro	0,33
Outubro	0,35
Novembro	0,31
Dezembro	0,28
Média	0,32

7. CONCLUSÕES

Sobre os valores dos enriquecimentos isotópicos das precipitações

Por quanto visto no presente trabalho, pode-se afirmar que

i. os valores dos enriquecimentos isotópicos das precipitações são consistentes com modelos quasestáticos desde que verifiquem a de sigualdade:

$$LV (\delta_{18}) \geq \delta_D \geq LZ (\delta_{18}) \dots\dots\dots (A)$$

onde *LV* e *LZ* foram definidos no capítulo 6.;

ii. valores positivos dos δ são consistentes com a hipótese de processos quasestáticos, desde que (A) seja verificada;

iii. a distribuição de frequências dos enriquecimentos isotópicos das precipitações é assimétrica, com momentos de ordem impar negativos.

Sobre a determinação da relação $\delta_D = f(\delta_{1g})$ em geral.

As usuais fórmulas que fornecem os coeficientes da reta de regressão não são aplicáveis à determinação da relação entre δ_D e δ_{1g} da do que:

- i. os erros relativos das duas variáveis são da mesma ordem de grandeza;
- ii. a dispersão dos pontos ao redor da reta varia com o valor das variáveis;
- iii. a relação teórica entre δ_D e δ_{1g} apresenta uma curvatura não desprezível.

Sobre a Linha Meteórica

Conforme os modelos desenvolvidos neste trabalho em que foram considerados somente processos termodinâmicos quasestáticos, pode-se afirmar que:

- i. o coeficiente angular da Linha Meteórica é consistente quer com o modelo de equilíbrio entre as fases, quer com o modelo tipo Rayleigh;
- ii. tal coeficiente não fornece nenhuma indicação quantitativa sobre as temperaturas envolvidas nos processos considerados;
- iii. o coeficiente linear, $a = +10^0/00$, da Linha Meteórica é totalmente consistente com ambos os modelos apresentados, não sendo neces

sário recorrer a processos de não-equilíbrio;

iv. este coeficiente indica que a diferença média entre a temperatura efetiva de evaporação, T_{EE} , e a temperatura de condensação, T_2 , é da ordem de 25°C e que $T_2 < T_{EE}$.

Sobre a composição isotópica das precipitações no Brasil

A composição isotópica das precipitações no Brasil pode ser considerada consistente com modelos quasestáticos dado que:

i. as distribuições de frequência dos valores de δ_D e δ_{18} apresentam a mesma forma assimétrica deduzível dos modelos teóricos;

ii. as variações das distribuições de frequência nas localidades consideradas, refletem corretamente as variações das condições climáticas determinadas pela localização geográfica das cidades;

iii. a interpretação da relação entre δ_D e δ_{18} , mesmo que possível somente a nível semiquantitativo, baseada nos modelos apresentados não é contraditória com as características climáticas conhecidas;

iv. sobre um total de 539 pares de valores (δ_{18} , δ_D) pouco mais de 8% requer considerações adicionais para verificar a sua consistência com os modelos teóricos.

Sobre a influência da evapotranspiração na Bacia Amazônica

Com base nos resultados obtidos pode-se afirmar:

i. é necessário considerar a evapotranspiração como uma apreciável fonte de vapor para poder interpretar a composição isotópica das precipitações ao longo da bacia;

ii. a fração média da precipitação atribuível à evapotranspiração é estimada, provavelmente por defeito, em 32%;

iii. o modelo elaborado não apresenta um bom ajuste com os de dados experimentais no período de verão, provavelmente por uma caracterização da composição isotópica da massa de vapor transportada pelo fluxo zonal incorreta.

8. SUMMARY

The simplest theoretical models of the isotopic fractionation of water during equilibrium isothermal processes are analyzed in detail.

The theoretical results are applied to the interpretation of the stable isotope concentrations in the precipitations of 11 Brazilian cities that belong to the international network of IAEA/WMO. The analysis shows that the experimental data are fairly consistent with such equilibrium models; no non-equilibrium processes need to be assumed.

The study of the stable isotope content of precipitations in the Amazonic Basin suggests some modifications to the models in order that the evapotranspiration contribution to the vapour balance be taken into account.

9. LITERATURA CITADA

ASTON, F.W. 1920. On the constitution of atmospheric neon. *Phil. Mag.*,
39: 449-458.

ASTON, F.W. 1948. *Mass Spectra and isotopes*. 2.^a Edição. Londres,
Edward Arnold & Co. 276 p.

BOTTINGA, Y. 1968. Calculation of fractionation factors for Carbon and
Oxygen isotopic exchange in the system Calcite-Carbon dioxide-Water.
J. Phys. Chem., 72: 800-808.

BOTTINGA, Y e H. CRAIG. 1969. Oxygen isotope fractionation between CO₂
and Water and the isotopic composition of marine atmosphere CO₂.
Earth Planet. Sci. Letters, 5:285-295.

BRISCOE, H.V.A. e P.L. ROBINSON. 1925. A redetermination of the atomic
weight of Boron. *J. Chem. Soc.*, 127: 696-675.

- COREY, J.C. e J.M. NORTON. 1968. Movement of the water tagged with ^2H , ^3H e ^{18}O through acidic kaolinitic soil. *Soil Sci. Am. Proc.*, 32: 471-475.
- CRAIG, H. 1961a. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133: 1702-1703.
- CRAIG, H. 1961b. Standard for reporting concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133: 1833-1834.
- CRAIG, H., L.J. GORDON e Y.HORIBE. 1963. Isotopic exchange effects in the evaporation of water. *J. Geophys. Research*, 68: 5079-5087.
- CRAIG, H. e L.J. GORDON. 1965. Isotopic oceanography: Deuterium and Oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: "Marine Geochemistry". Proceedings of the Symposium Held at the University of Rhode Island. Kingston, Rhode Island University Occasional Publication, 3. p. 277-374.
- CROOKES, W. 1886. Opening address. *Nature*, 34: 423-432.
- DANSGAARD, W. 1953. The abundance of O-18 in atmospheric water and water vapour. *Tellus*, 5: 461-469.
- DANSGAARD, W. 1961. The isotopic composition of natural waters. *Meddelelser om Grønland*, 165: 1-120.
- DANSGAARD, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436-468.

- EHHALT, D.; K. KNOT; J.F. NAGEL e J.C. VOGEL. 1963. Deuterium and Oxygen-18 in rain water. *J. Geophysic Research*, 68: 3775-3780.
- EPSTEIN, S. e T.MAYEDA. 1953. Variation of O-18 content of waters from natural sources. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 4: 213-224.
- EPSTEIN, S. e R. SHARP. 1965. Six years record of Oxygen and Hydrogen isotope variations in South Pole firn. *J. Geophys. Research*, 70: 1809-1817.
- ERIKSSON, E. 1965. Deuterium and Oxygen-18 in precipitation and other natural waters: Some theoretical considerations. *Tellus*, 17:498-512.
- FONTES, J.C. 1966. Intêrêt en géologic d'une étude isotopique de l'évaporation, las de l'eau de mer. *Compt. Rend.*, 263: 1950-1957.
- FONTES, J.C. e R. GONFIANTINI. 1967. Comportément isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins Sahariens. *Earth Planet. Sci. Letters*, 3:258-266.
- FRIEDMAN, I. 1953. Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 4: 89-103.
- FRIEDMAN, I.; L.MACHTA e R.SOLLER. Water vapour exchange between a water droplet and its environment. *J. Geophys. Research*, 67: 2761-2766.
- FRIEDMAN, U.; A.C.REAFIELD; B.SCHOEN e J.HARRIS. 1964. The variations of the Deuterium content of natural waters in the hydrological cycle. *Rev Geophys.*, 2: 177-233.

GAT, J. 1975. Stable isotopes in precipitation and atmospheric moisture. (no prelo).

GONFIANTINI, R. 1965. Effetti isotopici nell'evaporazione de acque salate. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, 72: 1-22.

HAGEMANN, R; G.NIEF e E.ROTN. 1970. Absolute isotopic scale for Deuterium analysis of antural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus*, 22: 712-715.

HITCHON, B. e I.FRIEDMAN, 1961. Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary bassin. I: Stable isotopes of Hydrogen and Oxygen. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 33: 1321-1349.

IAEA. 1969. *Environmental isotopes data n° 1. World survey of isotope concentration in precipitation (1953 - 1963)*. Vienna, IAEA, Technical Reports Series, 96.

IAEA. 1970. *Environmental isotopes data n° 2. World survey of isotope concentration in precipitation (1961 - 1965)*. Vienna. IAEA. Technical Reports Series, 117.

IAEA. 1971. *Environmental isotopes data n° 3. World survey of isotope concentration in precipitation (1966 - 1967)*. Vienna, IAEA. Technical Reports Series, 129.

IAEA. 1975. *Environmental isotopes data n° 5. World survey of isotope concentration in precipitation (1970 - 1971)*. Vienna, IAEA. Technical Reports Series, 165.

- KIRSHENBAUN, I. 1951. *Physical properties and analysis of heavy water*.
New York, Mc Graw-Hill Book Co. p. 394.
- LEAL, J.M.; E.SALATI; M.M. CAMPOS e E.MATSUI. 1974. *Caracterização de águas do Nordeste brasileiro com isótopos ambientais*. Recife, SUDENE. Div. Documentação p. 36. Série Hidrogeologia nº 47.
- LEOPOLDO, P.R. 1972. *Investigação do fracionamento isotópico da água no solo*. Piracicaba, ESALQ/USP, 66 p. (Dissertação de Mestrado).
- LEOPOLDO, P.R.; E.SALATI e E.MATSUI. 1973. *Método de extração da água do solo para análise da relação D/H*. Piracicaba, CENA/ESALQ/USP, BC-009.
- LEOPOLDO, P.R.; E.SALATI e E.MATSUI. 1974. *Fracionamento isotópico da água do solo durante o processo de evaporação*. *Ciência e Cultura*, 26 : 668-671.
- LLOYD, R. 1966. *Oxygen isotope enrichment of sea water by evaporation*. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 30: 801-814.
- MAJOUBE, M. 1971. *Fractionnement en Dxygen-18 et en Deuterium entre l'eau et sa vapeur*. *J. Chem. Phys.*, 68:1423-1426,
- MARQUES, J. 1976a. *Contribuição ao estudo hidrológico da Bacia Amazônica*. Piracicaba, ESALQ/USP, 118 p. (Dissertação de Mestrado).
- MARQUES, J. 1976b. *Comunicação pessoal*.

- MATSUI, E.; E.SALATI e E.S.B.FERRAZ. 1971. *Medidas da variação natural da relação D/H em amostras de água*. Piracicaba, CENA/ESALQ/USP. BC - 001.
- MATSUI, E.; E.SALATI; W.L.F. BRINKMANN e I.FRIEDMAN. 1972. Vazões relativas dos Rios Negro e Solimões através das concentrações de ^{18}O . *Acta Amazônica*, 2: 31-46.
- MERLIVAT, L.; R.BOTTER e G.NIEF. 1963. Fractionnement isotopique au cours de la distillation de l'eau. *J. Chimie et Physique*, 60: 56-59.
- MERLIVAT, L. e G.NIEF. 1967. Isotopic fractionation during change of state solid-vapour and liquid-vapour of water at temperatures below 0°C . *Tellus*, 19: 122-126.
- O'NEIL, J. e L.H. ASAMI. 1969. The oxygen partition function ratio of water and the structure of liquid water. *J. Phys. Chem.*, 73: 1553-1558.
- RANKAMA, K. 1954. *Isotope Geology*. 2.^a Edição. Londres, Pergamon Press Ltda.
- RAYLEIGH, Lord. 1902. On the distillation of binary mixtures. *Phyl. Mag.*, 4: 521-537.
- SALATI, E.; A.CERVellini e H.GODOY. 1972. *Medidas de concentrações de ^{18}O em águas de chuva do Estado de São Paulo*. Piracicaba, CENA/ESALQ/USP. BC-003.

SALATI, E.; J.M. LEAL e M.M. CAMPOS. 1974. Environmental Isotopes used in a hydrological study of the Northeastern part of Brasil. *In: Isotope Technique in ground water hydrology*. Vienna, IAEA, p. 259-283.

SALATI, E. 1976. Comunicação Pessoal.

SANTIAGO, M.M.F. 1972. Fracionamento isotópico da água durante a evaporação. São Paulo, Escola Politécnica/USP, 65 p. (Dissertação de Mestre do).

SANTIAGO, M.M.F.; E.SALATI e E.MATSUI. 1973. Enriquecimento isotópico durante a evaporação da água em condições naturais em tanques de classe A. Piracicaba, CENA/ESALQ/USP. BC-011.

SANTIAGO, M.M.F.; E.SALATI e E.MATSUI. 1975. Fracionamento isotópico da água (^{18}O e D) do açude Santo Antonio de Russas durante a evaporação - *Rev. Bras. Geociências*, 5: 106-112.

SODDY, F. 1921. Discussion on isotopes. *Proc. Roy. Soc., A* 99: 97-101.

SOFFER, Z. e J.R. GAT. 1972. Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Letters*, 15: 232-238.

SOFFER, Z. e J.R. GAT. 1975. The isotopic composition of evaporating brines: effect of the isotopic activity ration in saline solutions. (no prelo)

THOMSON, J.J. 1921. Discussion on isotopes. *Proc. Roy. Soc. A* 99: 87-94.

- UREY, H.C.; F.G. BRICKWEDDE e G.M. MURPHY. 1932. A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. *Phys. Rev.*, 40: 1-5.
- UREY, H.C. e L.J. GREIF. 1935. Isotopic exchange equilibria. *J. Amer. Chem. Soc.*, 57: 321-332.
- VIEIRA, O.J. 1974. Concentrações de D e ^{18}O nas águas de precipitação e de superfície dos Estados de Minas Gerais, São Paulo e Paraná. Piracicaba, ESALQ/USP, 153 p. (Dissertação de Mestrado)
- VILLA NOVA, N.A.; E. SALATI e E. MATSUI. 1976. Estimativa da evapotranspiração na Bacia Amazônica. *Acta Amazônica*, 6: 215-228.
- WEAST, R.C. ed. 1969. *Handbook of Chemistry and Physics*. 5ª Edição. Cleveland the Chemical Rubber Co.
- WOODCOCK, A.H. e I. FRIEDMAN. 1963. The deuterium content of raindrops. *J. Geophys. Research*, 68: 4477-4483.

APENDICE 1

Diagramas de dispersão dos enriquecimentos isotópicos das precipitações no Brasil.

Nas Figuras A1 - A11, deste apêndice são reportados no plano $\delta_{18} \times \delta_D$ os valores divulgados pela IAEA dos enriquecimentos isotópicos das precipitações de 11 cidades brasileiras e referentes ao período de novembro de 1961 a julho de 1972.

Em cada diagrama é representada a Linha Meteórica (LM).

$$\delta_D = 8 \delta_{18} + 10 \text{ (‰)}$$

mas não são representadas as retas de regressão de cada conjunto de valores pelas razões expostas neste trabalho, em particular no subcapítulo 6.2.

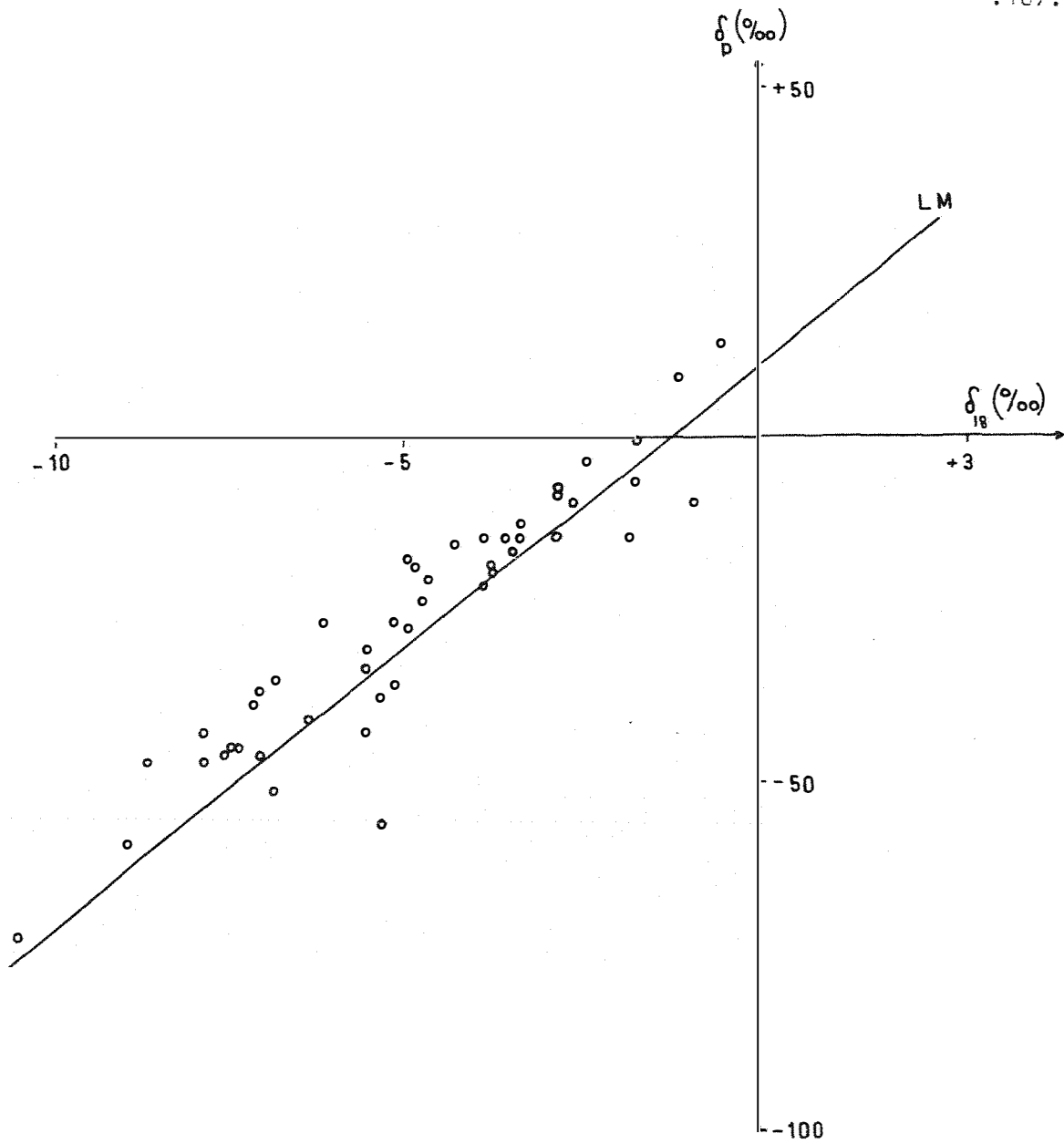


Fig. A1 PORTO ALEGRE

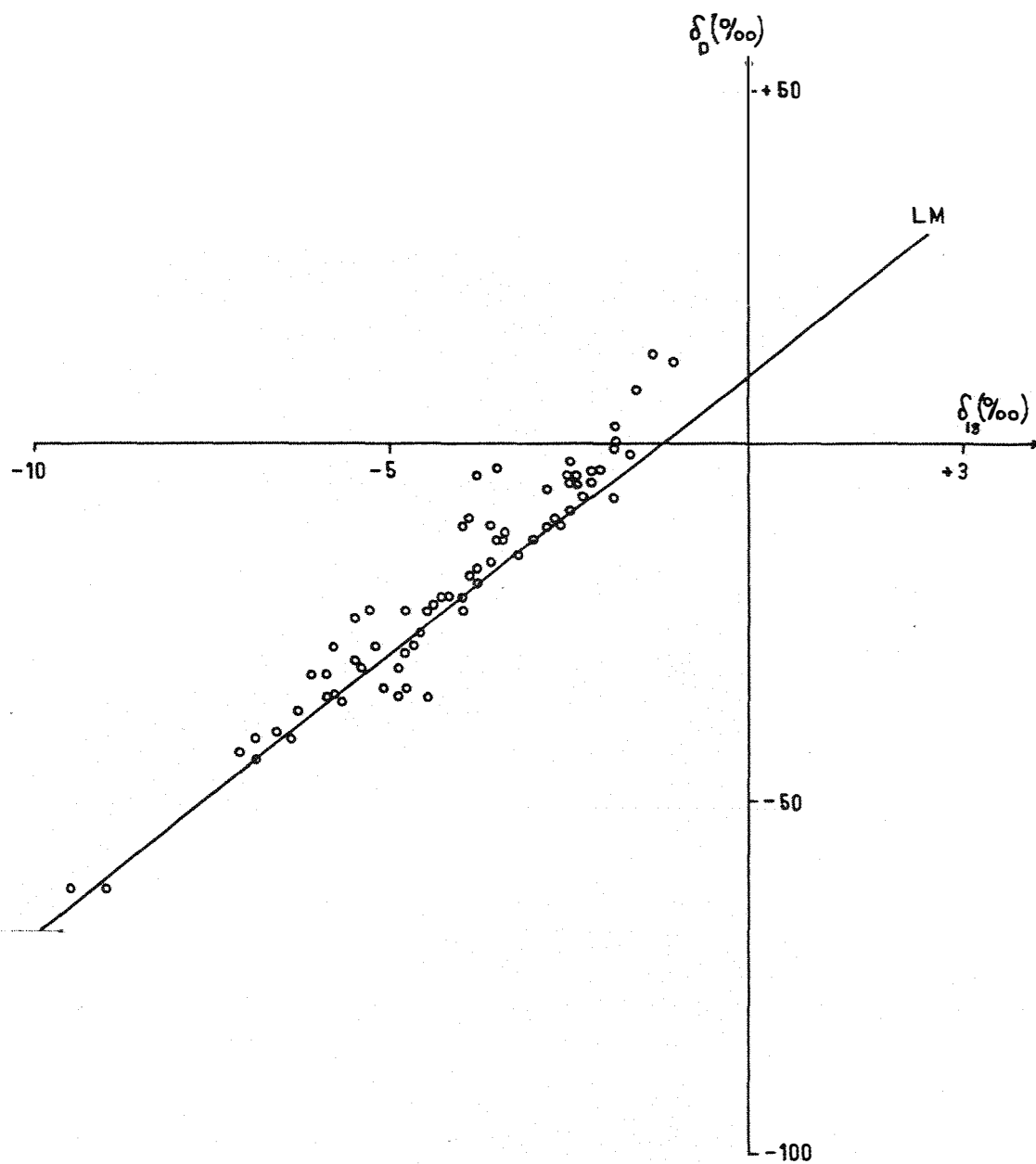


Fig. A2 RIO DE JANEIRO

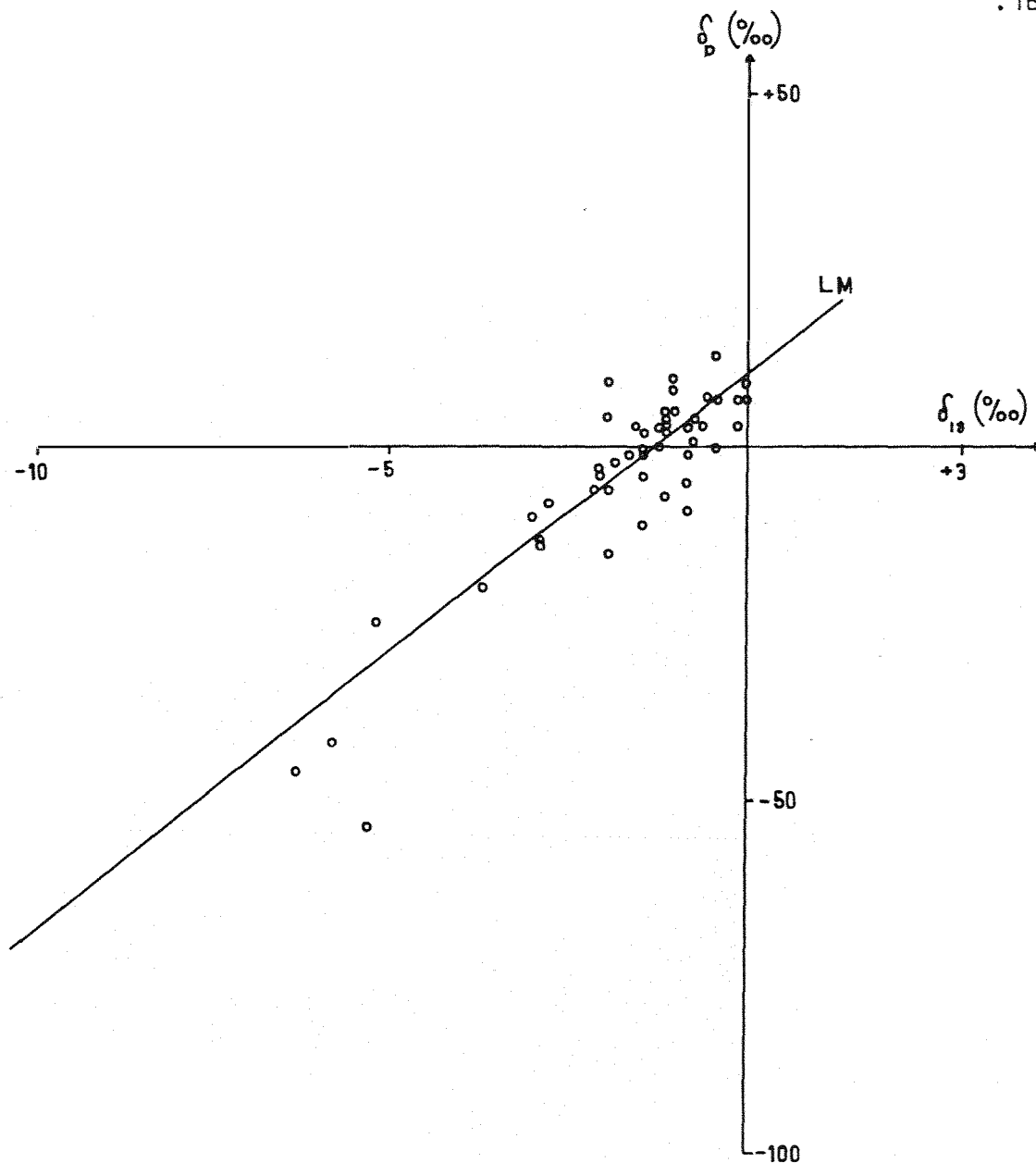


Fig. A3 SALVADOR

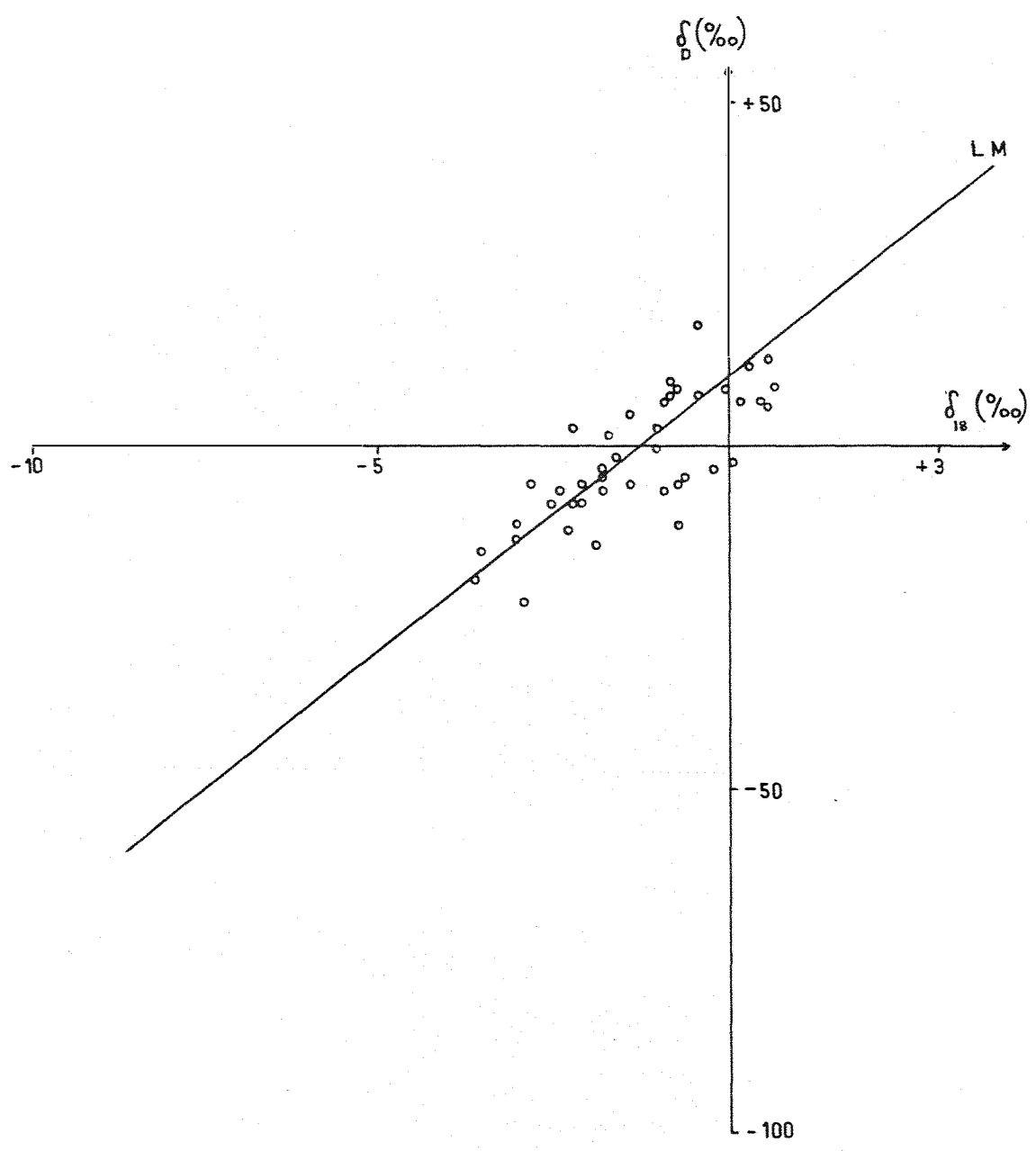


Fig. A4 NATAL

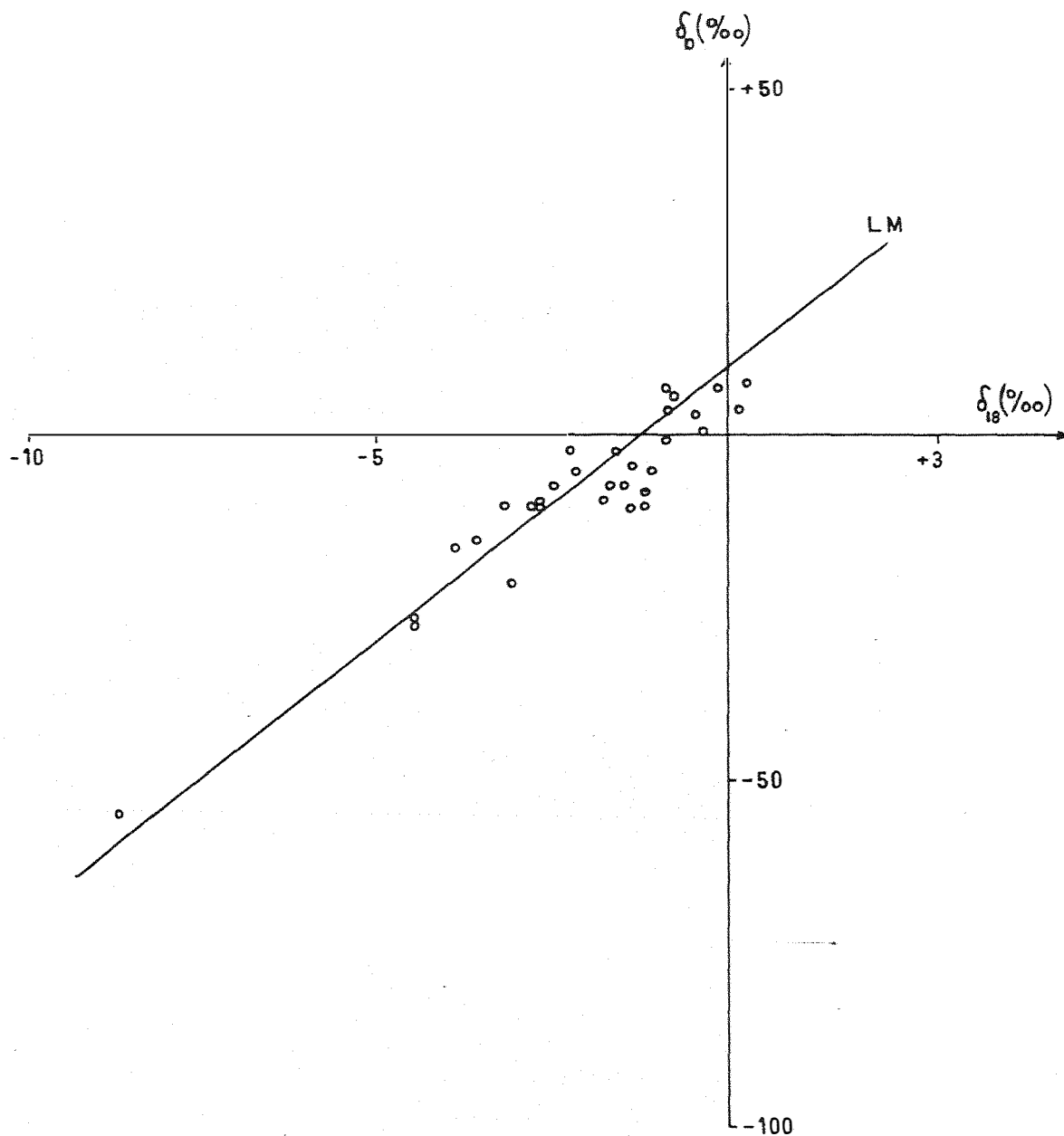


Fig. A5 FORTALEZA

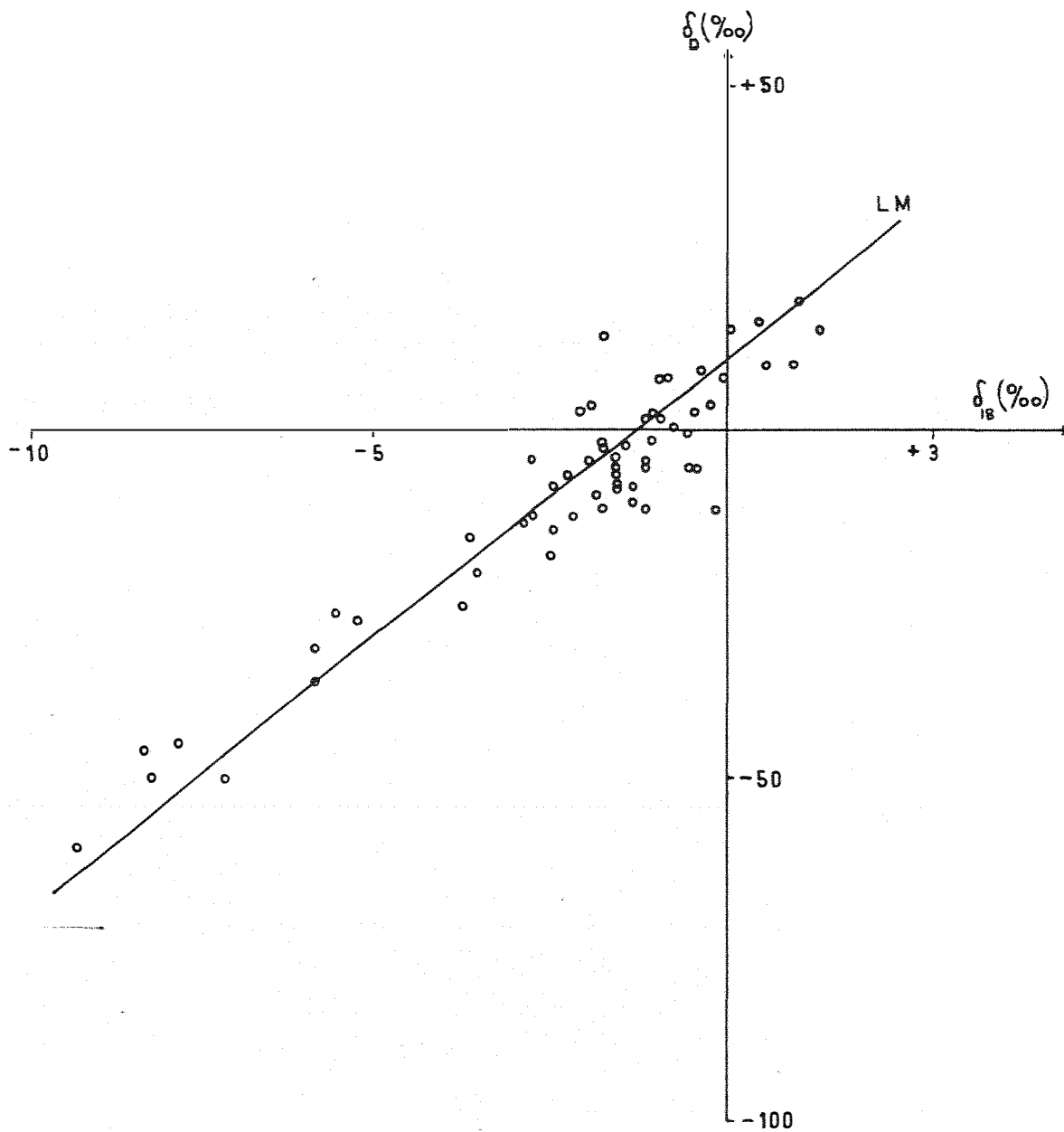


Fig. A6 BELÉM

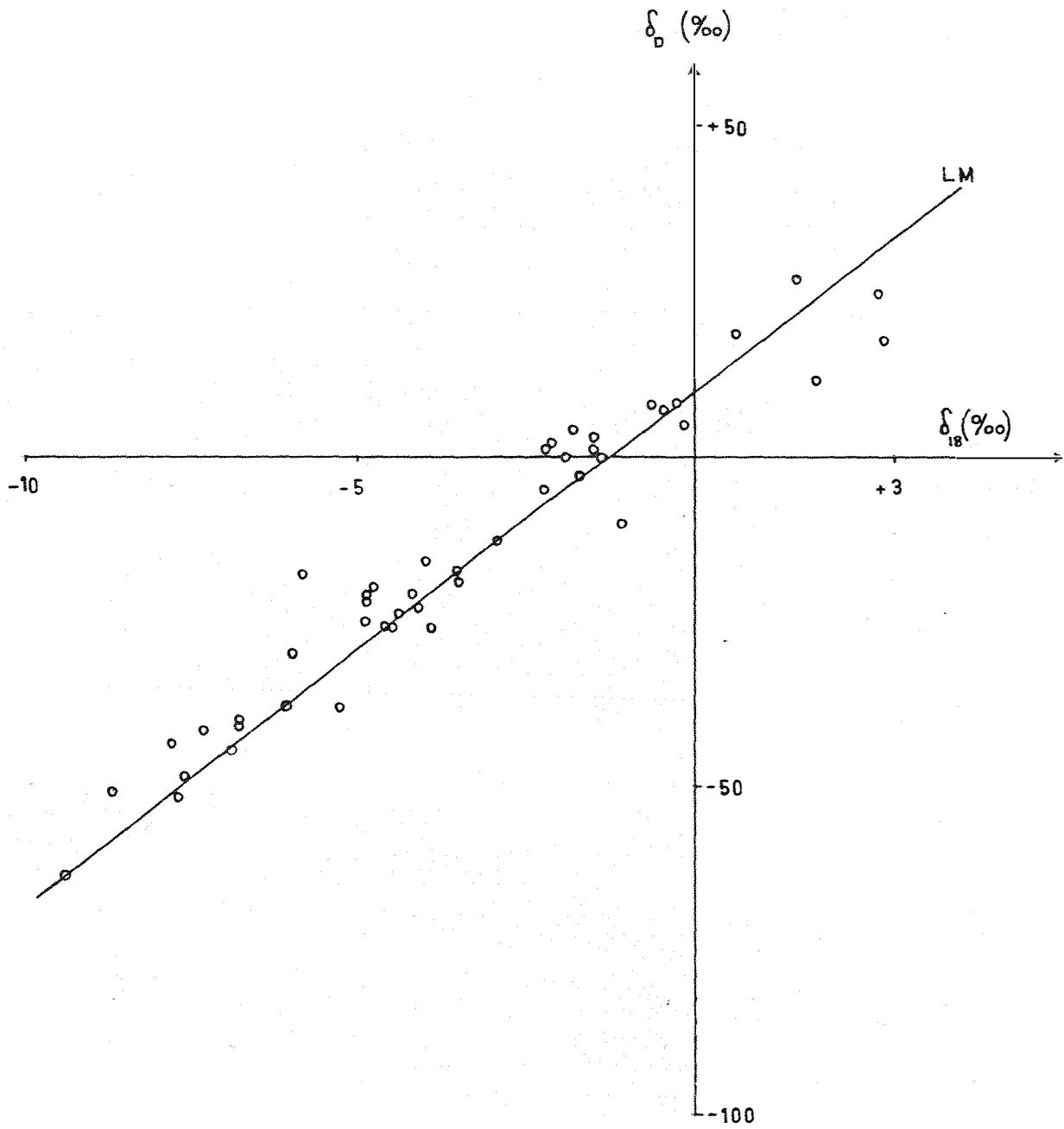


Fig. A7 BRASILIA

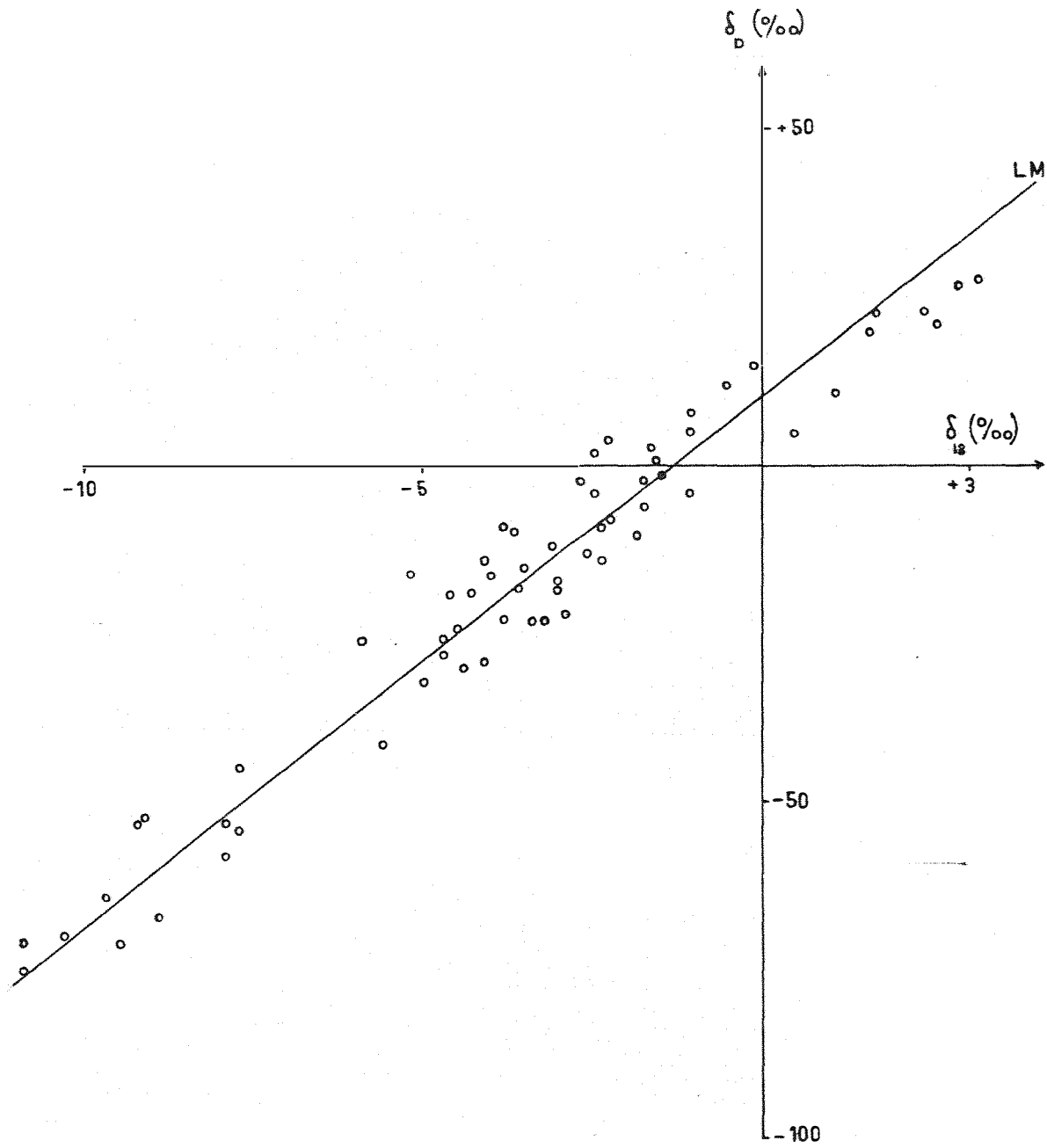


Fig. A8 CUIABÁ

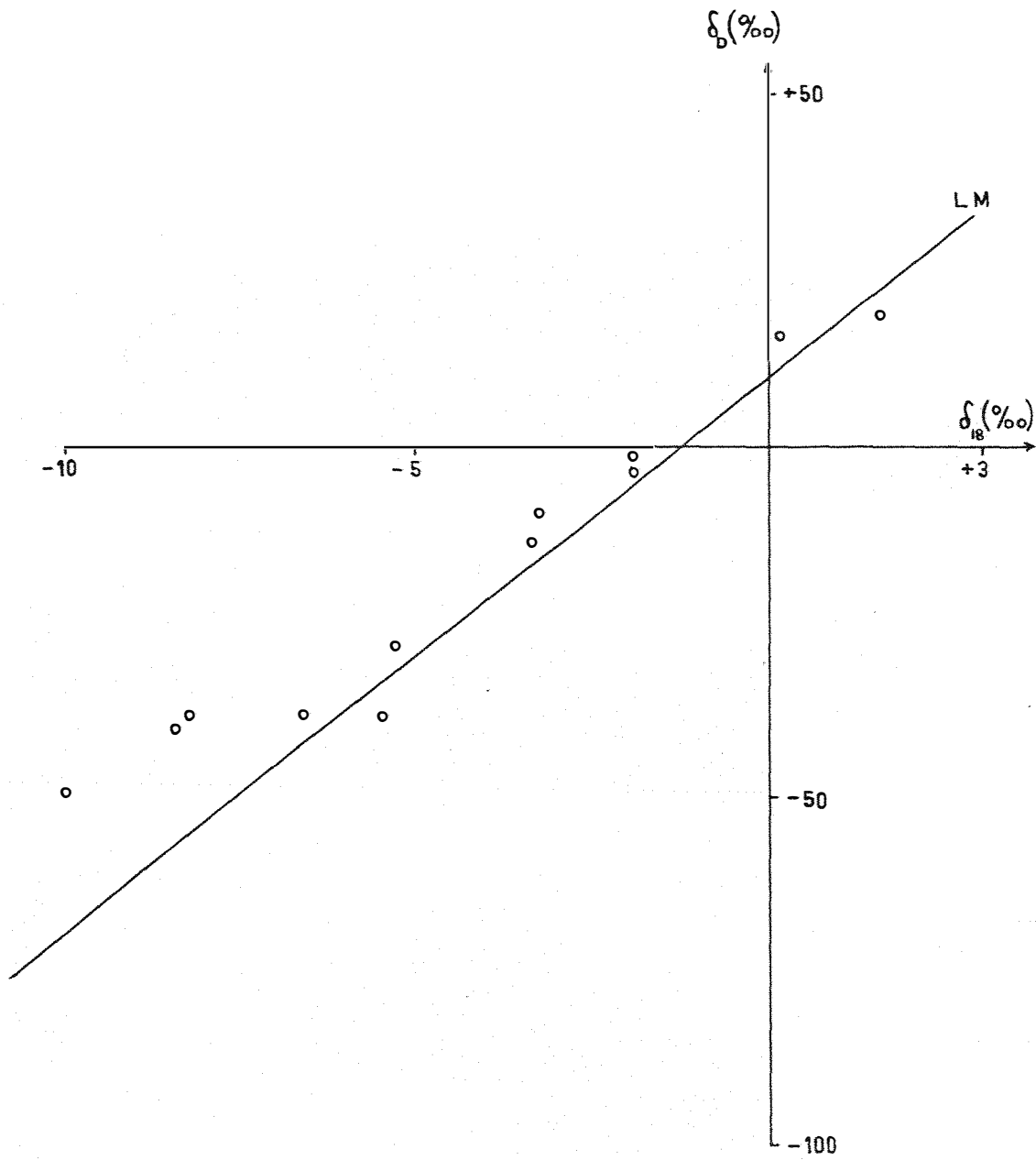


Fig. A9 PORTO VELHO

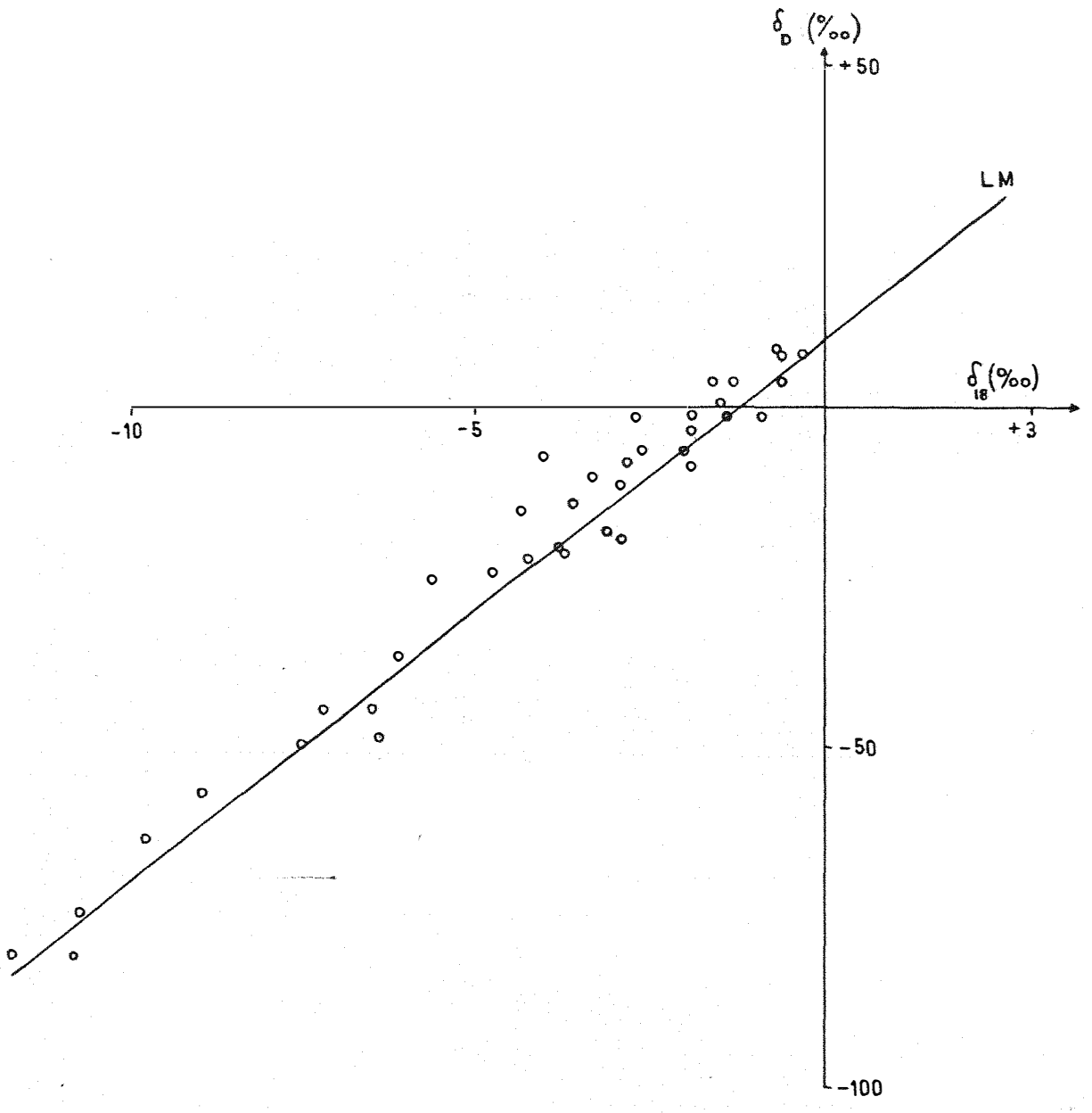


Fig. A10 MANAUS.

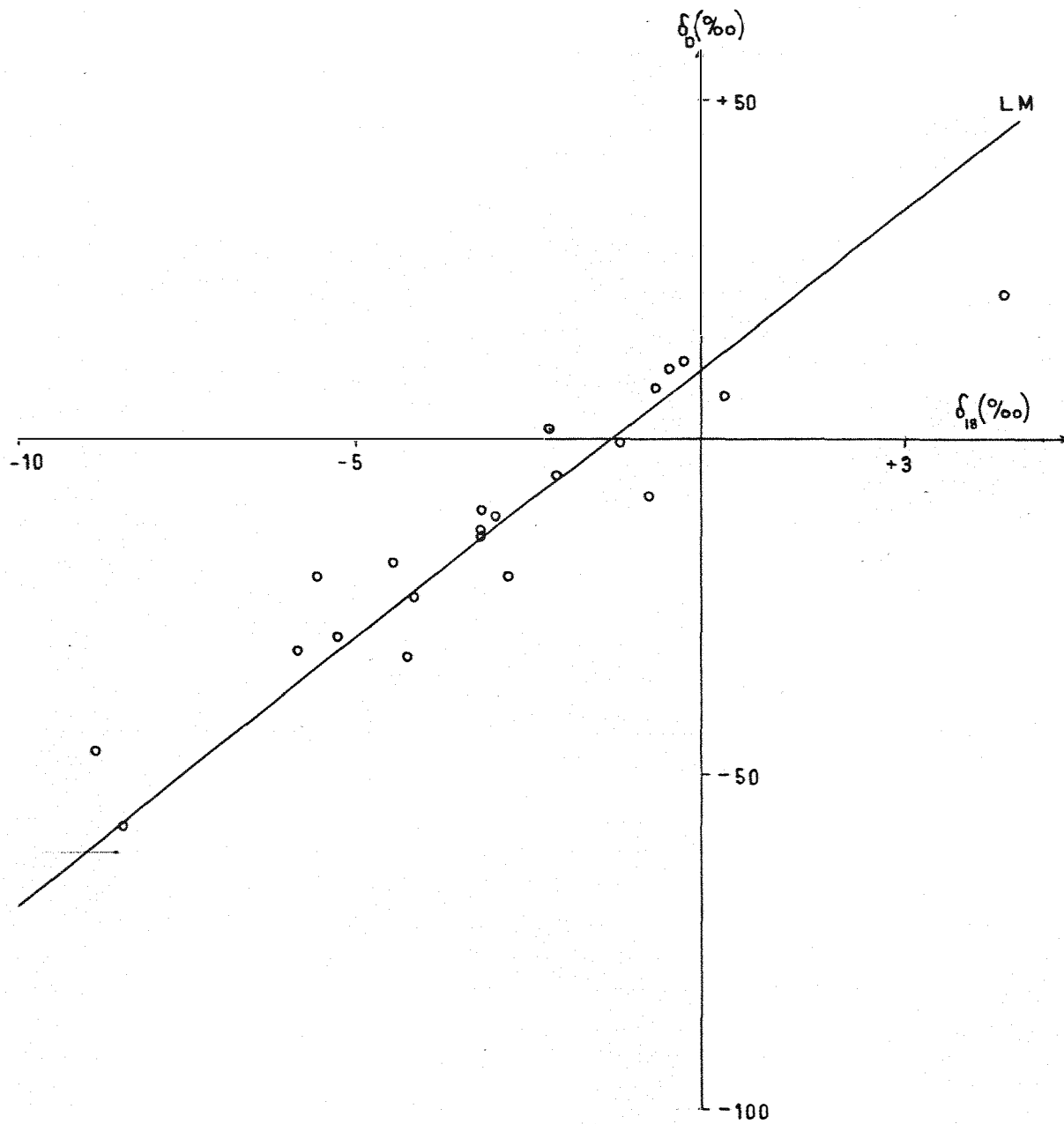


Fig. A11 UAUPES

APENDICE 2

Conclusões preliminares do Grupo de Estudo para a Padronização e Intercalibração Isotópica em Hidrologia e Geoquímica (Viena, Setembro de 1976) .

Além das conclusões apresentadas no subcapítulo 3.5., o Grupo de Estudo Internacional para a Padronização e a Intercalibração Isotópica em Hidrologia e Geoquímica, reunido em Viena, em setembro de 1976, apresentou as sugestões preliminares apresentadas a seguir:

i. Recomendação a preparação de uma terceira referência internacional de composição isotópica intermediária entre o V-SMDW e o SLAP;

ii. Sugere a calibração dos próprios V-SMDW e SLAP relativamente a amostras de água preparadas por mistura das espécies isotópicas, o mais possível, puras;

iii. Recomenda que seja realizada uma caracterização físico-química completa do V-SMDW e do SLAP;

iv. Sugere que seja dado um melhor condicionamento às quantidades residuais do NBS1 e do NBS1A;

v. e que seja suspensa a distribuição do NBS1, continuando àquela do NBS1A até que a terceira referência recomendada seja disponível e adequadamente calibrada.

O mesmo Grupo de Estudo sugeriu os seguintes procedimentos para a distribuição das referências e a intercalibração dos Laboratórios:

i. As referências deverão ser distribuídas em ampolas de Pirex seladas, contendo aproximadamente 25 ml de líquido. Deve ser possível fechar adequadamente as ampolas após utilização de parte do seu conteúdo;

ii. A IAEA deverá elaborar um manual de instruções a ser enviado juntamente com as ampolas solicitadas;

iii. Cada laboratório deverá utilizar duas referências locais para trabalhos de rotina, reservando as amostras de V-SMOW e SLAP disponíveis para calibrações de precisão;

iv. A IAEA deverá manter armazenadas outras duas referências auxiliares que poderão ser enviadas aos laboratórios, para fins de uma calibração preliminar ou outras finalidades.