

**BALANÇO DE ÁGUA E CLORO NO AÇUDE QUEBRA-UNHAS (PE)
UTILIZANDO AS VARIAÇÕES NATURAIS DAS
CONCENTRAÇÕES DE ^{18}O , D e Cl^- .**

RUBISMAR STOLF

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
Setembro, 1977

Aos meus pais,

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Eneas Salati, pela orientação segura e objetiva durante to do o desenvolvimento do trabalho;
- Ao Físico Eiichi Matsui, pelas proveitosas discussões e sugestões apresentadas, tanto no desenvolvimento teórico como experimental;
- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), na pessoa de seu diretor Prof. Dr. Admar Cervellini, pelas condições proporcionadas;
- À Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE), na pessoa do Hidrogeólogo José de Menezes Leal, pelas condições de trabalho proporcionadas e apoio recebido;
- Aos Engenheiros Agrônimos Elias A. Zagatto, Francisco Krug e Prof. Dr. Henrique Bergamin Filho, pela execução das análises de cloro;
- Ao Prof. Dr. Peter Fritz, pelas críticas e sugestões apresentadas;
- Aos colegas Dinival Martins, Eli Mari C. Spessotto, Elisabete Salmeron, Maria Antonia Zambetta, Miguel Luiz Baldessin, Roberto Braidotti, pela execução das análises de ^{18}O e D;
- Ao técnico da SUDENE Rivaldo Nóbrega de Lucena, responsável pela coleta de amostras de água na região;

- À secretária Neusa Maria Augusti, pelo trabalho de datilografia;
- Ao Eng^o Agr^o Reynaldo Luiz Victória, Maria Nazareth e Plínio Montanheiro e à bibliotecária Janete L.B. Moura, pela revisão deste trabalho;
- Aos impressores Benedito Herculano Davanzo e Celso Aguiar, pela composi
ção gráfica deste trabalho;
- A todas as pessoas, que de uma maneira ou outra ajudaram o desenvolvi-
mento deste trabalho.

ÍNDICE

	página
1. RESUMO	01
2. INTRODUÇÃO	02
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
4. MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1. Escolha do açude	23
4.2. Localização do açude	23
4.3. Dados técnicos do açude	24
4.4. Amostragem do açude	26
4.5. Clima da região	26
4.6. Balanço de água num reservatório utilizando a concentração de sal dissolvido	27
4.6.1. Reservatório com massa de sal dissolvida constante	28
4.6.2. Reservatório com massa de sal dissolvida diferente em 2 períodos considerados, mas constante para cada período	29
4.6.3. Estimativa da redução de volume d'água por evaporação e infiltração quando não há entradas de água, utilizando a concentração de sal dissolvido	31
4.6.4. Alguns casos particulares em que se considera também entradas de água no reservatório	36

4.6.5. Concentração de sal como função de altura: uma tentativa para se obter a curva cota-fração de volume de um reservatório	40
4.7. Balanço de água num reservatório utilizando ^{18}O ou D	43
4.7.1. O fator de fracionamento isotópico durante a evaporação	45
4.7.2. Balanço de massa de água num reservatório cuja variação de volume se deve apenas a evaporação, utilizando ^{18}O ou D	49
4.7.3. Balanço de massa de água num reservatório cuja variação de volume se deve a evaporação e infiltração, utilizando ^{18}O ou D	59
4.7.4. Alguns casos particulares em que se considera também entradas de água	67
4.7.5. A relação entre ^{18}O e D em reservatórios sujeitos a evaporação (independente de haver ou não infiltração)	71
4.8. Utilização conjunta de sal e ^{18}O ou D em reservatórios naturais que evaporam, independentes de haver ou não infiltração: um método para estabelecer a variação de δ_L com a fração residual de volume para uma dada região	73
4.9. A relação $\delta_D \times \delta_{^{18}\text{O}}$ para águas meteóricas	77

4.10. Unidades utilizadas e métodos analíticos para determinação do conteúdo de ^{18}O e D	83
4.11. Método de determinação da concentração de Cl^-	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1. Cálculo da evaporação e infiltração utilizando ^{18}O ..	89
5.2. Cálculo da evaporação e infiltração utilizando Cl^- ..	94
5.3. Balanço de Cl^-	97
5.4. Comparação das concentrações relativas dos ions mais abundantes das rochas, da água do mar e da chuva com as da água do açude	101
5.5. A relação $\delta_{\text{O}} \times \delta_{^{18}\text{O}}$ da água do açude Quebra-Unhas	106
5.6. A relação $\delta_{^{18}\text{O}} \times \text{Cl}^-$ da água do açude Quebra-Unhas....	107
6. CONCLUSÕES	113
7. SUMMARY	115
8. LITERATURA CITADA	116

LISTA DE TABELAS

página

Tabela 3.1. Elementos presentes em solução na água do mar excluindo-se gases dissolvidos segundo <i>Sverdrup (1942)</i> citado por <i>WEAST (1976)</i>	22
Tabela 4.1. Valores de α_D e α_{18} no equilíbrio à várias temperaturas segundo <i>MAJOUBE (1971)</i> . Valores de $\delta_D(\epsilon_D)$ e $\delta_{18}(\epsilon_{18})$ do vapor, tomando-se como padrão o líquido que lhe deu origem. Razão entre ϵ_D e ϵ_{18} no equilíbrio, e quando se adiciona o fator de fracionamento devido a difusão ($\beta_D = 1,008$ e $\beta_{18} = 1,016$).....	81
Tabela 5.1. Açude Quebra-Unhas: valores de δ_D , δ_{18} , concentração de cloro e volume d'água nas épocas de amostragem. Precipitação mensal, média das estações de Betânia e Floresta	86
Tabela 5.2. Concentração de Cl, Na, Mg, Ca e K nas águas do açude Quebra-Unhas (média de 14/05/74 e 26/01/76	102
Tabela 5.3. Comparação das razões (Na, Mg, Ca, K)/Cl da água do açude Quebra-Unhas com as do mar e a água de chuva.	103
Tabela 5.4. Relações (Cl, Mg, Ca, K)/Na em rochas (<i>Pettijohn, 1948</i>) na água do mar (<i>Sverdrup et alii, 1942</i>), no açude, em chuvas	104
Tabela 5.5. Valores de infiltração obtidos utilizando ^{18}O e Cl^- .	109

LISTA DE FIGURAS

página

Figura 4.1. Açude Quebra-Unhas. Variação do volume d'água do reservatório com a cota da superfície líquida, segundo "Inspetoria Federal de Obras Contra a Seca" (IFOCS).	25
Figura 4.2. Redução de volume d'água com: (a) aumento da massa de sal; (b) diminuição da massa de sal; (c) massa de sal constante	29
Figura 4.3. Variação da massa d'água de um reservatório com massa de sal diferente em dois períodos considerados, mas constante para cada período.....	30
Figura 4.4. Variação da concentração de sal num reservatório de forma cônica que perde água apenas por evaporação ..	42
Figura 4.5. Variação do conteúdo de ^{18}O d'água expressos em δ°/oo , com a redução do volume d'água por evaporação, a vários valores de umidade relativa do ar, fixando-se $\alpha_{18}(27^{\circ}\text{C}) = 1,00921$, $\beta = 1,016$, $\delta_{\text{L}}^{\circ} = -3^{\circ}/\text{oo}$, $\delta_{\text{ar}} = -13^{\circ}/\text{oo}$, segundo a equação 4.7.19. (valores teóricos).....	57
Figura 5.1. Açude Quebra-Unhas: valores de δ_{D} , δ_{18} , concentração de Cl^{-} , massa de Cl^{-} e volume d'água. Precipitação mensal das estações de Floresta e Betânia	87
Figura 5.2. Experimento de evaporação utilizando tanque classe A. Função ajustada aos dados experimentais	90

Figura 5.3. Açude Quebra-Unhas - dados experimentais obtidos no período I (28/07/75 a 26/01/76). Curva 1:- função ajustada aos dados experimentais. Curva 2:- comportamento esperado se não houvesse infiltração, de acordo com o experimento utilizando tanque de evaporação classe A (fig. 5.2.)	92
Figura 5.4. Açude Quebra-Unhas - período II (30/04/76 a 12/10/76) Curva 1:- função ajustada aos dados experimentais. Curva 2:- comportamento esperado se não houvesse <u>in</u> filtração, de acordo com o experimento utilizando tanque de evaporação classe A (fig. 5.2.)	93
Figura 5.5. Açude Quebra-Unhas - período I (28/07/75 a 26/01/76) Curva 1:- função ajustada aos dados experimentais. Curva 2:- comportamento esperado se não ocorresse <u>in</u> filtração.	95
Figura 5.6. Açude Quebra-Unhas - período II (30/04/76 a 12/10/76) Curva 1:- função ajustada aos dados experimentais. Curva 2:- comportamento esperado se não ocorresse <u>in</u> filtração	96
Figura 5.7. Açude Quebra-Unhas - correlação entre ^{18}O e D da água do reservatório durante o período estudado (14/05/74 a 12/10/76)	108

Figura 5.8. Variação de δ_{18} com o inverso da concentração de Cl^- ($\frac{C^0}{C}$) nos períodos I(28/07/75 a 26/01/76), II(30/04/76 a 12/10/76), III(14/05/74 a 26/01/76) - - - - - 111

1. RESUMO

Estuda-se o mecanismo de salinização de um açude situado na região semi-árida do nordeste brasileiro, utilizando as variações naturais das concentrações de ^{18}O , D e Cl^- de suas águas.

As concentrações de ^{18}O (ou D) e Cl^- , permitem a determinação do balanço de água como métodos independentes. Para tal fim, desenvolve-se todo o formalismo matemático implicado no uso desses traçadores e soluções particulares no caso em que os únicos termos do balanço de água são evaporação e perdas por infiltração. O balanço de água é utilizado no cálculo do balanço de Cl^- .

Pela análise dos dados verifica-se que o ^{18}O e Cl^- são traçadores bastante úteis para o cálculo do balanço de água em reservatórios situados em regiões semi-áridas, permitindo estimar a taxa de infiltração em determinados períodos.

Verifica-se também que a concentração de Cl^- no reservatório é em parte controlada por perdas devido a infiltração, sendo que uma das fontes prováveis desse elemento na região é a água de chuva.

2. INTRODUÇÃO

O vale do Pajeú situado na região do cristalino, no interior de Pernambuco caracteriza-se por apresentar a menor precipitação média anual em todo o Estado, sendo notório suas deficiências hídricas.

Além da baixa precipitação pluviométrica, sua má distribuição ocasiona uma marcante época de chuvas, nos primeiros meses do ano, seguida de uma estiagem nos meses restantes.

Para suprir as deficiências de água durante o período das secas, tem-se feito nessa região, o represamento de água através de açudes. Isso faz com que a água de superfície sofra uma intensa redução de volume por evaporação, ocasionando uma concentração progressiva de sais na água, a ponto de impossibilitar sua utilização, tanto para fins agrícolas como domésticos.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da salinização de um desses açudes, ou seja, o açude Quebra-Unhas, situado no município de Floresta, Estado de Pernambuco, utilizando os teores de cloretos e as concentrações isotópicas de oxigênio-18 e deutério de suas águas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conteúdo de oxigênio-18 e deutério da água tem sido utilizado intensivamente no estudo do seu ciclo na natureza em conjunto ou de maneira independente.

FRIEDMAN (1953) verificou que o conteúdo desses isótopos na natureza estão correlacionados de uma maneira linear.

CRAIG (1961), analisando águas de chuva e superficiais que praticamente não sofreram evaporação verificou que o conteúdo de ^{18}O e D, em termos de $\delta^{\text{O}}/\text{oo}$ em relação ao SMOW, (vide ítem 4.10.) estão correlacionados segundo a função (semelhante a de *FRIEDMAN, 1953*):

$$\delta_{\text{O}}^{\text{O}}/\text{oo} = 8 \cdot \delta_{18}^{\text{O}}/\text{oo} + 10 \dots\dots\dots (3.1.)$$

Os parâmetros dessa equação têm sido verificados de uma maneira geral em todo o globo, e por essa razão recebeu a denominação de reta meteórica. O coeficiente linear é fundamentalmente dependente da origem da água (no caso o mar) e do padrão no qual se refere a amostra, sen-

do que o coeficiente angular reflete o mecanismo de fracionamento do D em relação ao ^{18}O . Os dados de concentração de ^{18}O e D de uma maneira geral são, para todo o globo, inversamente proporcionais à intensidade de precipitação (DANSGAARD, 1964) e, podem ser correlacionados com o clima (VIEIRA, 1974).

Se a reta meteórica é válida, de uma maneira geral, para todo o globo, águas continentais que sofrem redução significativa de seu volume apresentam-se com parâmetros diferentes dos da equação 3.1. (CRAIG *et alii* 1963), sendo que o coeficiente angular se apresenta sempre menor. Estudando um açude no Nordeste brasileiro SANTIAGO *et alii* (1975) obtiveram $\Delta\delta_{\text{D}} = 5 \cdot \Delta\delta_{^{18}\text{O}}$.

LEOPOLDO (1973) e LEOPOLDO *et alii* (1974) estudando o fracionamento da água do solo por evaporação verificaram que a tangente é menor do que a que se obteria por evaporação de águas abertas ao ar, e os resultados têm demonstrado que $\Delta\delta_{\text{D}} \approx 3 \cdot \Delta\delta_{^{18}\text{O}}$.

Essa relação tem sido utilizada para detectar mudanças de clima e ambientes e formação de rochas. MATSUI *et alii* (1974) estudando águas contidas em geodos verificaram que os dados isotópicos estão correlacionados segundo a reta meteórica, concluindo que as águas no ambiente de formação dos geodos não tinham sofrido evaporação prévia.

DALL'OLIO (1976) fez um estudo geral do fracionamento isotópico da água desde a evaporação no mar até a precipitação no continente, interpretando desvios que ocorrem em certas regiões.

Para estudo da água no seu ciclo hidrológico técnicas de

medidas e de coleta de amostras têm sido aperfeiçoadas (*MATSUI et alii*, 1973; *FOLONI*, 1975).

O equacionamento da variação da composição isotópica como uma técnica independente (HDO ou $H_2^{18}O$), em corpos de água que sofrem redução de volume por evaporação, foi estudada por pesquisadores do campo de Hidrologia isotópica, com maior intensidade a partir da década de 60.

Quando uma mistura de $H_2^{16}O$, HDO e $H_2^{18}O$ é destilada num sistema isolado, de maneira que todo vapor formado é recolhido através de um agente congelante, a redução de volume é correlacionada com o conteúdo de um dos elementos da mistura da fase líquida, segundo a Lei de Rayleigh, na qual o conteúdo do componente que tiver menor pressão de vapor é sempre crescente com a redução de volume, tendendo a purificar-se. Como a pressão de vapor do $H_2^{16}O$ é maior que a pressão de vapor do $H_2^{18}O$ e HDO, espera-se num experimento desse tipo obter-se $H_2^{18}O$ e HDO praticamente puros à medida que o volume tende a zero. Essa lei só é válida para o caso de uma mistura ideal na qual a atividade dos componentes na fase líquida e vapor, é igual a própria concentração, em qualquer proporção que eles ocorram. Pelo fato das espécies moleculares $HD^{16}O$, $H_2^{18}O$ e $H_2^{16}O$ possuírem propriedades físico-químicas muito semelhantes, essa lei se aplica bem numa mistura dessas espécies isotópicas. Por outro lado o fator de fracionamento é muito pequeno para se obter por esse processo, uma massa significativa de água de concentração em isótopos pesados relativamente alta. Por exemplo, partindo de um corpo de água natural cuja relação $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ é da ordem de $2 \cdot 10^{-3}$, para se obter um litro de água cuja relação seja $8 \cdot 10^{-3}$, é necessário partir de cerca de 10^{21} litros de água.

gua que é aproximadamente a massa de água oceânica, quando se considera o fator de fracionamento igual a 1,03.

CRAIG et alii (1963) foram os primeiros pesquisadores a chamar a atenção para o fato de que a Lei de Rayleigh não se aplica a água evaporando numa atmosfera livre. Demonstraram que a composição isotópica do líquido tende a assumir um valor constante a certa fração do volume inicial, e que este estado estacionário de composição isotópica é devido a condensação do vapor atmosférico sobre a superfície do líquido evaporante, sendo portanto dependente da umidade relativa da atmosfera.

CRAIG e GORDON (1965) fizeram uma abordagem detalhada do conteúdo isotópico da água no ciclo hidrológico. Nesse trabalho os autores fizeram o balanço de isótopos em corpos de água sujeitos a redução de volume por evaporação, levando em conta a contribuição do vapor atmosférico. Se, na destilação de Rayleigh a concentração isotópica era função apenas das pressões de vapor dos componentes, ou seja do fator de fracionamento, esses autores em síntese adicionaram ao balanço, a umidade relativa da atmosfera e o conteúdo isotópico do seu vapor.

Posteriormente no mesmo ano, *GONFIANTINI (1965)*, baseado principalmente em *CRAIG e GORDON (1965)*, fez também um estudo teórico do modelo e uma série de experimentos com tanque de evaporação com água pura e salina a diversas concentrações iniciais em isótopos. Pelo fato desses experimentos mostrarem com clareza a variação do conteúdo isotópico durante a evaporação a diversas condições, passar-se-á a considerá-los com certo detalhe:

Colocando tanques com água destilada a evaporar sob mesmas

condições, mas com conteúdo isotópico inicial diferentes, concluiu que o valor estacionário de composição isotópica depende essencialmente da umidade relativa na área e da composição isotópica do vapor atmosférico, e não da composição isotópica inicial do líquido. E, que a água residual não se enriquece necessariamente em isótopos pesados no curso da evaporação: se uma dada quantidade de água é colocada a evaporar com um conteúdo inicial de isótopos pesados maior que o valor estacionário, haverá diminuição da concentração desses isótopos no curso da redução de volume.

Num outro experimento *GONFIANTINI (1965)* colocou tanques com água destilada e com água saturada em NaCl a evaporar em condições naturais. A umidade relativa da área e a temperatura da água dos tanques permaneceram praticamente constantes. O autor verificou que a água saturada e água destilada tenderam a assumir assintoticamente uma composição isotópica estacionária com valores, tanto de ^{18}O como de D, inteiramente diferentes devido ao sal dissolvido. Porém quando utilizou água do mar e água destilada com composições isotópicas idênticas num ambiente de umidade relativa do ar praticamente constante, apenas a composição isotópica da água destilada se comportou como uma função monótona que tende a um valor estacionário, pois na água do mar os valores passaram por um máximo tornando a decrescer devido a crescente salinização da água. Segundo o autor, só estabilizaria quando a solução tornasse saturada mas, logicamente com um valor diferente da água destilada, como já evidenciou o experimento anterior.

Para verificar se a diferença de comportamento isotópico da água com NaCl em relação à água destilada era devido a alguma variação

no fator de fracionamento no curso da evaporação, o autor utilizou dois sistemas, um com água destilada e outro com água saturada em NaCl, colocados a evaporar a 15°C, fora do contato do vapor atmosférico, recolhendo-se o vapor sobre uma parede fria à temperatura do gelo seco. Esse processo impede que haja retorno de vapor na fase líquida. Nesse caso os dados experimentais devem seguir a equação de Rayleigh:

$$\frac{R_L}{R_L^0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{\alpha} - 1} \dots\dots\dots (3.2.)$$

onde

V_0 = volume inicial de água

V = volume residual de água devido a evaporação

R_L^0 = relação $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (ou D/H) inicial da água

R_L = relação $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (ou D/H) da água residual

$\alpha = \frac{R_L}{R_V}$, isto é, a relação $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (ou D/H) no líquido sobre a mesma relação do vapor que deixa o líquido no mesmo instante.

Plotando-se os pares de valores experimentais $\ln(R_L)$ e $\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ determina-se pela tangente o fator de fracionamento. No experimento realizado, os dados obtidos tanto na água do mar como na água destilada puderam ser incluídos numa mesma curva de destilação de Rayleigh, para o caso do oxigênio-18 e, para o deutério há uma pequena diferença no fator de fracionamento que pode ser explicada pela coordenação de moléculas de

água com conteúdo em deutério mais baixo que o da água livre. Portanto o sal dissolvido diminui a velocidade de evaporação sem variar o fator de fracionamento do oxigênio-18, isto é, o fator de fracionamento devido a evaporação não se mostrou dependente da velocidade de evaporação. Então, nesse caso a diferença de comportamento isotópico da água com sal em relação a água destilada se deve à diminuição da taxa de evaporação e consequentemente, maior contribuição de moléculas de água do vapor atmosférico para o líquido.

O sal dissolvido na água é também utilizado para estudos de evaporação. Se escolher-se uma dada espécie iônica da água como traçador, sua utilização é limitada à solubilidade dos pares iônicos presentes na solução, a partir da qual precipita-se. E, justamente nesse caso é que as espécies moleculares isotópicas da água aparecem como traçadores de grande importância em estudos de depósitos evaporíticos. Porém, como já foi visto, o comportamento isotópico da água é mais complexo a altas concentrações de sais, e além do mais pode ocorrer problemas na análise principalmente quanto ao conteúdo de $H_2^{18}O$. Segundo *SOFER e GAT (1972)* a técnica de medida para o ^{18}O em solução salina mede propriamente a atividade e não a concentração de ^{18}O da água, na troca isotópica entre CO_2 e água. A partir de uma série de experimentos utilizando vários ions em solução a várias proporções, esses autores verificaram que os ions que afetam a análise e que normalmente ocorrem em solução na natureza são Mg, Ca e K, propondo uma equação para obtenção da concentração de ^{18}O verdadeira, em função da concentração dos ions e do valor de ^{18}O medido através do equilíbrio entre CO_2 e água. *SOFER e GAT(1975)* mostraram que alguns efeitos verificados no comportamento isotópico de águas salgadas eram um tanto artificiais e decorriam do fato de que os valores obtidos de concentra

ção de deutério não eram transformados em atividade. *GAT et alii (1975)* estudaram em detalhe o mecanismo de evaporação e troca gasosa entre a superfície de água salgada e a atmosfera utilizando isótopos.

FONTES e GONFIANTINI (1967) publicaram um trabalho de aplicação, a respeito de evaporação de águas de reservatórios naturais em região de clima árido, utilizando medidas do conteúdo de ^{18}O e D da água bem como medidas da concentração de sais dissolvidos na água. Nesse trabalho foram amostradas duas bacias fechadas no Nordeste do deserto de Sahara (Guelta do Gara Diba e Melah el Sebkhah) situadas no vale do rio Saoura. Esse rio é de curso intermitente, cujas enchentes ocorrem devido precipitações na cabeceira do vale, no outono. No período de enchente esse rio alimenta o vale de Sebkhah el Melah formando um lago sem emissário de 100 a 200 km^2 dependendo das condições. Quando o nível da água do rio abaixa ele torna-se isolado. A bacia do Guelta do Gara Diba já é bem maior com 160 m^2 de área e 0,8 m de profundidade no início da amostragem. A salinidade do Guelta passa de 2 a 50 g/l e Sebkhah de 30 a 430 g/l, no curso da redução de volume.

Comentar-se-á em detalhe apenas o trabalho desenvolvido no Guelta do Gara Diba, porque segundo os autores fornece um exemplo favorável ao estudo teórico do fenômeno de evaporação.

Como a salinidade do Guelta não é muito elevada, pode considerar a atividade da água igual a 1. Assumindo que a umidade relativa, o fator de fracionamento e o conteúdo isotópico do vapor do ar são constantes ou pelo menos podem assumir um valor médio constante, segundo os autores tem-se que:

$$\delta_L - \delta_L^0 = \frac{h(\delta_A - \delta_L^0) - \epsilon(1 - \delta_L^0)}{h + \epsilon} \left[1 - f^{(h + \epsilon)/(1 - h)} \right] \dots \dots \dots (3.3.)$$

δ_L^0 = composição isotópica inicial do líquido

onde

δ_L = composição isotópica do líquido

δ_A = composição isotópica do vapor do ar atmosférico

$\epsilon = \frac{1}{\alpha} - 1$, onde α é o fator de fracionamento

h = umidade relativa da atmosfera, corrigida a temperatura da superfície do líquido

$f = \frac{V}{V_0}$ = fração residual do líquido devido a evaporação

como

δ_L^0 e $\epsilon \ll 1$, $\epsilon \cdot \delta_L^0 \approx 0$ e a equação (3.3.) pode ser escrita:

crita:

$$\delta_L - \delta_L^0 = \frac{h(\delta_A - \delta_L^0) - \epsilon}{h + \epsilon} \left[1 - f^{(h + \epsilon)/(1 - h)} \right] \dots \dots \dots (3.4.)$$

considerando h , δ_A e ϵ constantes, a solução da equação (3.4.) consiste em determinar os parâmetros $\frac{h(\delta_L - \delta_L^0) - \epsilon}{h + \epsilon}$ e $\frac{h + \epsilon}{1 - h}$ que melhor se ajustam aos pares de valores experimentais δ_L e f .

A fração residual do líquido ($f = \frac{V}{V_0}$) na data de cada amostragem foi obtida dividindo a concentração inicial de Na^+ pela concentração do mesmo ion na data correspondente. Utilizando os valores de δ_L e f , obtiveram as seguintes soluções paramétricas:

$$\text{para o oxigênio-18 } (\delta_L - \delta_L^0) \text{ ‰} = 45,5 (1 - f^{0,31}) \dots\dots\dots (3.5.)$$

$$\text{para o deutério } (\delta_L - \delta_L^0) \text{ ‰} = 220 (1 - f^{0,28})$$

O valor do expoente de f no caso do oxigênio permite negligenciar ϵ frente a h . Lembrando o significado físico do expoente de f dado na equação (3.4.) temos:

$$\frac{h + \epsilon}{1 - h} \approx \frac{h}{1 - h} = 0,31$$

Então $h = 24\%$

Esse valor parece pequeno quando comparado com medidas diárias da umidade relativa na região que varia entre 10 a 70% para um intervalo de variação da temperatura do ar atmosférico de 5 a 35°C. Porém se a umidade relativa for corrigida à temperatura média de 20°C, que é aproximadamente a temperatura média da superfície do líquido, o valor de h é da ordem de 25%.

Os autores também extrapolam a composição isotópica média da água da chuva que alimentou ambos os lagos em estudo, antes de sofrer evaporação. Em resumo, eles determinaram a equação da reta com os dados

de $\delta_D^0/00$ e $\delta_{18}^0/00$ e determinaram o ponto de cruzamento com a "reta teórica". Com o valor da composição isotópica média da precipitação determinaram a fração de volume água perdida por evaporação desde a precipitação até a alimentação dos lagos, como segue:

$$\delta_D^0/00 = 8 \delta_{18}^0/00 + 10 \text{ (reta meteórica)}$$

$$\delta_D^0/00 = 4,6 \delta_{18}^0/00 - 13 \text{ (reta do lago)}$$

$$\delta_{18}^0/00 = -6,8 \text{ (coordenada } \delta_{18}^0/00 \text{ do ponto de interseção)}$$

Tomando a equação (3.5.), e substituindo a composição isotópica inicial do lago ($\delta_L^0 = +2,7$) e a da precipitação ($\delta_L^0 = -6,8$), obtiveram f:

$$f^{0,31} = \frac{+6,8 + 2,7}{45,5} + 1 = 1,21$$

$f = 1,85$ (volume água precipitado/volume residual de água na época da 1.^a amostragem do lago)

Logo a fração residual de volume entre a precipitação até a 1.^a amostragem é:

$$f = \frac{1}{1,85} = 54\%$$

Portanto quando o Guelta de Gara Diba foi alimentado, a água já tinha sofrido uma redução prévia de volume de 46% durante seu trajeto pela bacia hidrográfica.

Esse valor permite calcular a salinização da água devido apenas a lixiviação, subtraindo do total a contribuição devida a evaporação. O resíduo seco da 1.^a amostragem no Guelta era de 2400 mg/ℓ, portanto a água dissolve no seu trajeto 1300 mg/ℓ após a precipitação.

Mais recentemente *SANTIAGO et alii (1973)* fizeram um estudo geral dos modelos de enriquecimento isotópico durante evaporação de água em condições naturais. Os autores utilizaram como base para esse estudo os seguintes trabalhos: *CRAIG e GORDON (1965)*; *EHHALT e KNOTT (1965)*; *ERIKSSON (1965)*; *DINCER (1968)*; *GONFIANTINI (1965)*; *GAT (1970)*; *MERLIVAT (1970)*.

DANSGAARD (1964) observou que o coeficiente de fracionamento isotópico de uma massa líquida de água evaporando numa atmosfera seca é dada por $\alpha \cdot \sqrt{D/D'}$, onde D' e D são os coeficientes de difusão da molécula com isótopo pesado (HDO ou H_2^{18}O) e da molécula com isótopo leve (H_2^{16}O), no ar, e α é o fator de fracionamento devido apenas a mudança da fase líquida para o vapor.

A expressão da relação D , D' é dada em *MERLIVAT (1970)*:

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

e portanto o fator de fracionamento devido a difusão que aqui chamar-se-á de β é dado por:

$$\beta = \sqrt{D/D'} = \left[\frac{M_i (M + 29)}{M (M_i + 29)} \right]^{1/4}$$

onde

M_i = massa molecular que contém a isótopo pesado ($H_2^{18}O$ ou HDO)

M = massa molecular do isótopo leve ($H_2^{16}O$)

29 = massa molecular média do ar.

Portanto quando uma massa de água evapora numa atmosfera seca a relação das concentrações de $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ do vapor que deixa o líquido é $\alpha \cdot \beta$ vezes menor que a do líquido num dado instante qualquer. O mesmo se pode dizer à razão D/H.

O valor de β para o oxigênio-18 é igual a

$$\beta_{18} = 1,016$$

e para deutério

$$\beta_D = 1,008$$

O fator de fracionamento α devido a mudança de fase ou fator de fracionamento entre água e vapor em equilíbrio, para as espécies isotópicas $H_2^{16}O - HD^{16}O$ ou $H_2^{16}O - H_2^{18}O$ é função apenas da temperatura e foi determinado experimentalmente por muitos autores. Em resumo consiste em colocar uma certa quantidade de água destilada num recipiente, degaseificá-la para retirar todo ar, isolar o sistema e deixar o vapor formado entrar em equilíbrio com o líquido a dada temperatura constante, agitando-se o sistema. Mede-se a relação isotópica no líquido e no vapor pa

ra se obter o fator de fracionamento em equilíbrio. Temos para o deutério:

$$\alpha_D = \frac{(D/H)_L}{(D/H)_V} \text{ ou } \left(\frac{R_L}{R_V} \right)_D$$

e para oxigênio-18

$$\alpha_{18} = \frac{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_L}{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_V} \text{ ou } \left(\frac{R_L}{R_V} \right)_{18}$$

MAJOUBE (1971) fez determinações experimentais em 47 temperaturas diferentes no intervalo de 0,75 a 91,6°C e ajustou uma função a cada isótopo considerado:

$$\ln \alpha_{18} = \frac{1,137}{T^2} \cdot 10^3 - \frac{0,4156}{T} - 2,0667 \cdot 10^{-3}$$

$$\ln \alpha_D = \frac{24,844}{T^2} \cdot 10^3 - \frac{76,248}{T} + 52,612 \cdot 10^{-3}$$

sendo T a temperatura em graus Kelvin.

Utilizando-se essas funções gerou-se os valores do fator de fracionamento para o oxigênio-18 e deutério no intervalo de temperatura de 0 a 50°C; para se ter uma idéia de variação desse parâmetro para cada isótopo considerado (Tabela 4.1.).

Segundo *SANTIAGO et alii (1973)* quando a evaporação ocorre

em condições naturais considera-se que o vapor que deixa o líquido de composição isotópica R_L , possui uma composição isotópica $\frac{R_L}{\alpha \cdot \beta}$, e o vapor do ar de composição isotópica R_a passa para o líquido com composição isotópica $\frac{R_a}{\beta}$, sendo α o fator de fracionamento na passagem da água do estado líquido para o vapor e β o fator de fracionamento devido a difusão do vapor no ar atmosférico.

Quando se compara o modelo de balanço isotópico da água em condições naturais apresentando em *GONFIANTINI (1965) e SANTIAGO et alii (1973)* nota-se que quando se faz α do primeiro autor igual a $\alpha \cdot \beta$ e o conteúdo isotópico do ar atmosférico que penetra igual a R_a/β sua equação cai na de *SANTIAGO et alii (1973)* que é mais geral. Já *GONFIANTINI (1965)* dizia que a composição do vapor que condensa sobre a superfície do líquido poderia ser diferente da do vapor atmosférico se houver fracionamento isotópico na condensação, e que o fator de fracionamento não era o de equilíbrio pois fatores cinéticos intervêm no processo. Portanto indiretamente ele diz que seu α é $\alpha \cdot \beta$, tanto é que ele fez determinações experimentais. Essa determinação permite-nos uma comparação com valores teóricos obtidos pelo produto α (*MAJOUBE, 1971*) por β :

$$\frac{1}{\alpha_{15^{\circ}\text{C}}} \text{ (de GONFIANTINI, 1965) } = 0,9761$$

ou

$$\frac{1}{\alpha} - 1 \approx -24^{\circ}/\text{oo}$$

e

$$\alpha_{15^{\circ}\text{C}} \text{ (de equilíbrio MAJOUBE, 1971) } = 1,01023$$

$$\beta = 1,016$$

$$\alpha \cdot \beta = 1,01023 \cdot 1,016 = 1,02639$$

ou

$$\frac{1}{\alpha \cdot \beta} - 1 \approx -26^{\circ}/\text{oo}$$

Portanto, segundo os dados experimentais de *GONFIANTINI (1965)* o vapor deixa o líquido com um conteúdo de ^{18}O de $-24^{\circ}/\text{oo}$ em relação a ele e de $-26^{\circ}/\text{oo}$ segundo o previsto por *DANSGAARD (1964)*. Para o deutério os valores experimentais são muito próximos do α de equilíbrio e no produto $\alpha_{\text{D}} \cdot \beta_{\text{D}}$ eles se tornariam um pouco mais diferentes. Em com pensação $1 - \beta_{\text{D}}$ é cerca de 10 vezes menor que $1 - \alpha_{\text{D}}$ (equilíbrio) e, a consideração de β na determinação do fator de fracionamento é muito mais importante no ^{18}O , onde ele é da ordem de grandeza de $\alpha_{^{18}\text{O}}$ (equilíbrio).

Portanto de uma maneira geral os modelos de variação isotópica não tem, desde *CRAIG e GORDON (1965)* até estudos feitos por *SANTIAGO et alii (1973)*, sofrido modificação básica e sim melhorado no sentido de estabelecer melhor os parâmetros de fracionamento isotópico.

SANTIAGO et alii (1975) fizeram um estudo no açude Santo Antonio de Russas no Estado do Ceará utilizando ^{18}O e D. Nos períodos em que o açude não sofria alimentação e a precipitação pluviométrica era desprezível, calcularam a perda de água por evaporação, obtendo-se boa concordância com os dados de medida direta. A relação $\delta_{^{18}\text{O}}$ e δ_{D} encontrada para esse açude no período das secas foi a seguinte:

$$\delta_{\text{D}}^{\circ}/\text{oo} = 5,0 \quad \delta_{^{18}\text{O}}^{\circ}/\text{oo} + 0,4$$

GAT (1970) fez o balanço de água do lago Tiberias utilizando como traçador o trítio e o oxigênio-18, concluindo que é possível a utilização conjunta desses traçadores para determinação de mais um componente desconhecido no balanço de massa. Discute também a utilização simultânea de ^{18}O e D para eliminação de uma incógnita do balanço de água. Segundo o autor, desde que δ_{D} e δ_{18} do fluxo de entrada de água são correlacionados aproximadamente segundo a reta meteórica, a utilização de ambos os traçadores em geral é redundante. Contudo a relação δ_{D} , δ_{18} pode auxiliar na escolha do fator de fracionamento a ser utilizado no cálculo.

LEAL (1966) fez um estudo geológico e hidrogeológico da bacia hidrográfica do rio Pajeú no Nordeste brasileiro atribuindo a salinização das águas desta bacia aos seguintes fatores: clima, litologia, estrutura, tipo de drenagem, regime fluvial. As observações de campo mostram que quanto mais extenso é o rio ou riacho, tanto mais salgada será sua água e com uma concentração que cresce de montante para jusante. Esse fato explica-se pelo maior período de exposição de suas águas à evaporação e é reconhecido pelo próprio sertanejo que escolhe os menores riachos para abrir as suas cacimbas ou construir pequenas barragens de terra (barreiro), desprezando, as vezes, as artérias principais. Localmente, se verifica a influência litológica sobre a composição química das águas, mas sempre com valor secundário, em relação ao clima.

GAT et alii (1968) estudaram a possibilidade de aplicação de isótopos estáveis e radioativos a problemas hidrogeológicos no Nordeste brasileiro.

SALATI et alii (1971) num estudo preliminar em águas sub-

terrâneas do Nordeste brasileiro, detectaram uma variação relativamente ampla no conteúdo de ^{18}O e D dessas águas, podendo ser, em alguns casos utilizadas no estudo de recarga de aquíferos. A relação δ_0 , δ_{18} indicam que águas de aquíferos sedimentares não parecem ter sofrido evaporação enquanto que as águas de aquíferos de regiões cristalinas apresentam-se como tendo sofrido um processo de evaporação antes, durante ou após a recarga. Discutem também, os possíveis mecanismos de salinização das águas na região.

SALATI et alii (1974) fizeram um estudo de aplicação de isótopos (^{18}O , D, T e ^{14}C) em problemas hidrogeológicos no Nordeste brasileiro. Os dados obtidos indicam que nas áreas cristalinas a recarga dos aquíferos subterrâneos ocorre sem haver uma evaporação prévia significativa, sendo que o tempo de residência médio das águas desses aquíferos variam de 10 a 100 anos. Para a bacia sedimentar do Potiguar os dados de ^{14}C indicam uma idade maior que 30.000 anos e os dados de ^{18}O e D sugerem alguma mudança no clima da região.

LEAL (1975) analisando 140 amostras de água coletadas em toda a bacia do Riacho do Navio, onde se localiza a sub-bacia hidrográfica do açude que será estudado neste trabalho, verificou que há uma forte correlação entre Cl^- e resíduo seco, sendo o resíduo seco aproximadamente o dobro da concentração de Cl^- . Portanto nota-se que o Cl^- é o ion dissolvido na água de maior ocorrência na região. Em termos de resíduo seco (R.S.) os seguintes valores foram encontrados: médio 2400 mg/l, máximo 17696 mg/l e mínimo 30 mg/l.

FRITZ (1975), elaborou recomendações no estudo isotópico

das águas do vale do Pajeú, PE.

Comentando a respeito da influência do sal dissolvido no comportamento isotópico da água durante a evaporação, nota-se diferença em relação a água pura apenas a altas concentrações, como verificou *GONFIANTINI (1965)* quando fez experimentos utilizando água do mar que tem cerca de $18 \cdot 10^3$ ppm de Cl^- e água saturada de NaCl cuja solubilidade é de 357 g/l ou seja, $357 \cdot 10^3$ ppm de NaCl. No estudo de Guelta de Gara Diba, o teor de Na^+ varia de 0,48 a 12,4 g/l ou seja, 480 ppm a 12400 ppm de Na^+ e os autores, *FONTES e GONFIANTINI (1967)*, não acharam necessário aplicar correções devido a salinidade, no estudo do comportamento isotópico da água na evaporação.

O Cl tem sido utilizado como traçador por ser:

a. O ion mais estável na água e não participa de ciclos biológicos. *FRITZ (1975) e GAT (1976)*, ambos em comunicação pessoal corroboram essa afirmação sendo que o primeiro afirma que depois do Cl^- o Na^+ seria o mais estável.

GEBHARDT e COLEMAN (1974) que estudaram a adsorção de Cl^- em solos derivados de cinzas vulcânicas, dizem que esse elemento se presta para determinação das cargas positivas do solo porque não forma compostos insolúveis como ocorre com outros anions como o fosfato e sulfato que se insolubilizam em presença de Al^{3+} e Fe^{3+} .

b. O ion mais abundante nas águas da região em estudo e sua concentração está numa ordem de grandeza compatível com as técnicas de medida empregada.

Quando se utiliza um ion como traçador em problemas hidrogeológicos, é bom ter sempre em mãos os teores de sais dissolvidos na água do mar que é o maior reservatório de água na natureza (Tabela 3.1.).

Tabela 3.1. - Elementos presentes em solução na água do mar excluindo-se gases dissolvidos segundo *Sverdrup (1942)* citado por *WEAST (1976)*

Elemento	ppm
Cl	18 980
Na	10,561
Mg	1 272
S	884
Ca	400
K	380
Br	65
C inorganico	28
Sr	13
(SiO ₂)	0.01-7.0
B	4.6
Si	0.02-4.0
C organico	1.2-3.0
Al	0.16-1.9
F	1.4
N nitrate	0.001-0.7
N organico	0.03-0.2
Rb	0.2
Li	0.1
P phosphate	>0.001-0.10
Ba	0.05
I	0.05
N nitrite	0.0001-0.05
N ammonia	>0.005-0.05
As: arsenite	0.003-0.024
Fe	0.002-0.02
P organico	0-0.016
Zn	0.005-0.014
Cu	0.001-0.09
Mn	0.001-0.01
Pb	0.004-0.005
Se	0.004
Sn	0.003
Cs	0.002 (approximate)
U	0.00015-0.0016
Mo	0.0003-0.002
Ga	0.0005
Ni	0.0001-0.0005
Th	<0.0005
Ce	0.0004
V	0.0003
La	0.0003
Y	0.0003
Hg	0.00003
Ag	0.00015-0.0003
Bi	0.0002
Co	0.0001
Sc	0.00004
Au	0.000004-0.000008
Fe sol.	< 10 ⁻⁹
Ra	2.10 ⁻¹¹ -3.10 ⁻¹⁰
Ge	Present
Ti	
W	
Cd	organismos marinhos
Cr	
Tl	
Sb	
Zr	
Pt	

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Escolha do Açude

A escolha do açude Quebra-Unhas para o presente estudo deve-se aos seguintes fatos: não estar sujeito a nenhum tipo de manejo, isto é, a variação de sua massa de água depende apenas de condições naturais; locado em área que apresenta alta taxa de evaporação; acentado em região cristalina onde, em geral, ocorrem menores perdas de água por infiltração, em relação a regiões sedimentares; dimensões que favorecem uma boa amostragem.

4.2. Localização do Açude

O açude Quebra-Unhas situa-se na região central do Estado de Pernambuco, no cruzamento das coordenadas $8^{\circ}28'$ de latitude sul, e $38^{\circ}13'$ de longitude oeste.

Está locado entre as cidades de Betânia e Floresta, distante cerca de 30 km de cada uma delas. O núcleo habitacional mais próximo

é o povoado de Airi, a cerca de 10 km.

Ambas as cidades possuem postos meteorológicos em funcionamento, enquanto que em Airi, havia um em funcionamento, até 1967.

A bacia hidrográfica do açude, pertence à bacia do Riacho do Navio, principal afluente do Rio Pajeú. A principal fonte de alimentação do açude é o riacho Frei Jorge, de curso intermitente, escoando superficialmente poucos meses durante o ano, quando ocorre praticamente toda a recarga do açude.

4.3. Dados técnicos do Açude

Segundo o I.F.O.C.S. (Inspetoria Federal de Obras Contra a Seca), os seguintes dados técnicos são tributados ao açude:

- Área inundada: 102 ha (1,02 km²);
- Área da bacia hidrográfica: 64,08 km²;
- Volume armazenável: 3.190.000 m³;
- Altura máxima da barragem: 14,80 m;
- Profundidade máxima: 12,80 m;
- Conclusão: 10 de junho de 1934.

A fig. 4.1. mostra a variação do volume d'água com cota da superfície líquida.

A título de curiosidade, é clássico admitir para o Nordeste, serem as épocas de seca excepcional, coincidentes com os anos de 2 algarismos finais iguais, ou seja, ciclos de 11 anos. Nessas épocas, há um

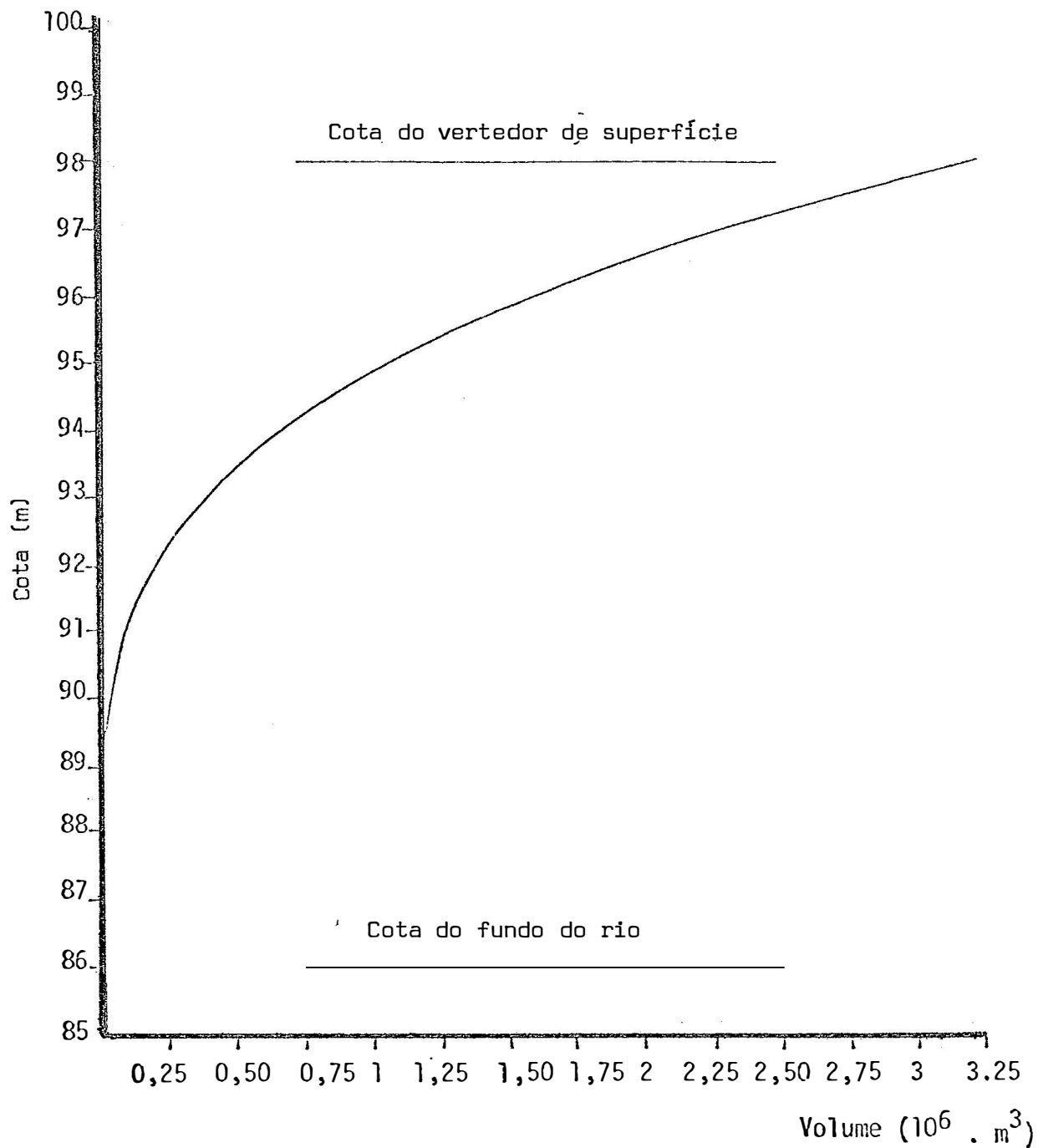


Fig. 4.1. - Açude Quebra-Unhas. Variação do volume d'água do reservatório com a cota da superfície líquida, segundo "Inspeção Federal de Obras Contra a Seca" (I.F.O.C.S.).

incremento na execução de obras de engenharia no setor de estradas, açudes, poços e outros, para utilização da mão de obra ociosa na região, bem como pela facilidade de execução de certas obras em período seco. O açude Quebra-Unhas evidencia esse fato, pois sua execução teve início em 1933.

4.4. Amostragem do Açude

Os trabalhos de coleta de água no açude iniciaram-se em maio de 1974, no fim do período de chuvas, que apresentou-se excepcionalmente intenso. Nessa ocasião, o açude estava sangrando através de seu vertedor de superfície, com uma vazão pequena, quase interrompendo seu fluxo. Segundo moradores locais, a cerca de 4 anos o açude não sangrava. Após a primeira amostragem, até a última (outubro/76), o açude não tornou a transbordar.

O açude visto de cima assemelha-se a um arco de 4 km, aproximadamente, com uma largura média de 300 m, quando cheio. Em geral, coletava-se 4 amostras de água em pontos equidistantes, ao longo do arco.

Media-se, também, o nível da superfície d'água, em relação à cota da soleira do vertedor de superfície.

4.5. Clima da região

A bacia do Riacho do Navio está caracterizada em *LEAL (1975)*. O clima é semi-árido, temperatura elevada, fracas nebulosidades,

e umidade relativa baixa; BSh (Köppen). A evaporação e evapotranspiração potencial são maiores que a precipitação pluviométrica apresentando forte índice de aridez. Os totais anuais de precipitação sempre inferiores a 500 mm, chegando a valores irrisórios de 347 mm na estação de Sítio Novo (Floresta, Pe).

Segundo o mesmo autor, a temperatura anual média nesses locais são sempre superiores a 23°C, enquanto que a amplitude térmica não vai além de 5°C. O mês mais quente é dezembro ou janeiro, enquanto que julho é geralmente mais frio.

A vegetação é xerófila com leguminosas e predominância de cactáceas e bromeliáceas.

4.6. Balanço de água num reservatório utilizando a concentração de sal dissolvido

A massa de sal (M_{sal}) dissolvida num reservatório, num instante qualquer, é dada pelo produto do volume líquido (V) pela concentração de sal (C), isto é,

$$M_{sal} = V.C. \dots\dots\dots (4.6.1.)$$

ou

$$V = M_{sal} \cdot \frac{1}{C}$$

A partir dessa relação simula-se algumas condições particu

lares que possibilitam o seu uso de uma maneira bastante simples, como segue.

4.6.1. Reservatório com massa de sal dissolvida constante

Se a massa de sal for constante no intervalo de tempo entre suas medidas, apesar de haver perda ou ganho de água no reservatório, temos que :

$$V_0 \cdot C_0 = V \cdot C$$

ou

$$\frac{V}{V_0} = \frac{C_0}{C} \dots\dots\dots (4.6.2.)$$

onde V_0 e C_0 são as medidas de volume e concentração inicial, respectivamente, e V e C as mesmas medidas realizadas num tempo qualquer.

A razão $\frac{V}{V_0}$ é chamada fração residual de água (f) do reservatório.

A figura 4.2. ilustra graficamente o fenômeno. Qualquer desvio da linearidade, além do erro experimental, indicará aumento ou diminuição da massa de sal dissolvida no reservatório. Uma maneira simples de verificar esse desvio é fazer-se a regressão de $\log \left(\frac{1}{C} \right)$ contra $\log (V \text{ ou } f)$, obtendo-se uma expressão do tipo $\frac{V}{V_0} = \left(\frac{C_0}{C} \right)^a$. Se a potência for maior que 1 indicará perda de sal, sendo menor que 1, indicará ganho de sal e, próxima de 1, indicará massa de sal constante.

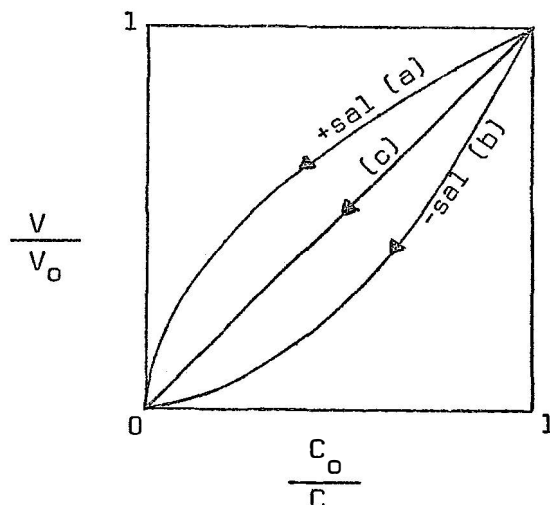


Fig. 4.2. - Redução de volume d'água com: (a) aumento da massa de sal; (b) diminuição da massa de sal; (c) massa de sal constante.

Na prática, esse balanço só se aplica quando a perda de água no reservatório se dá exclusivamente por evaporação, ou quando a alimentação do reservatório se dá com água de concentração tão pequena em relação à concentração média da água do reservatório, que podemos considerá-la zero.

4.6.2. Reservatório com massa de sal dissolvida diferente em 2 períodos considerados, mas constante para cada período

Esse tipo de análise, na prática, pode ser aplicada a reservatórios nos quais, após o período de recarga, não haja perda ou ganho de água por fluxo de líquido, isto é, fique sujeito a perdas de água ape-

nas por evaporação. Nessas condições, estuda-se a evolução do sal dissolvido em intervalos entre duas recargas.

O gráfico de V contra $1/C$ apresentará 2 trechos lineares e a diferença entre os valores das tangentes dará a variação da massa de sal do reservatório entre os 2 períodos, como ilustra a fig. 4.3.

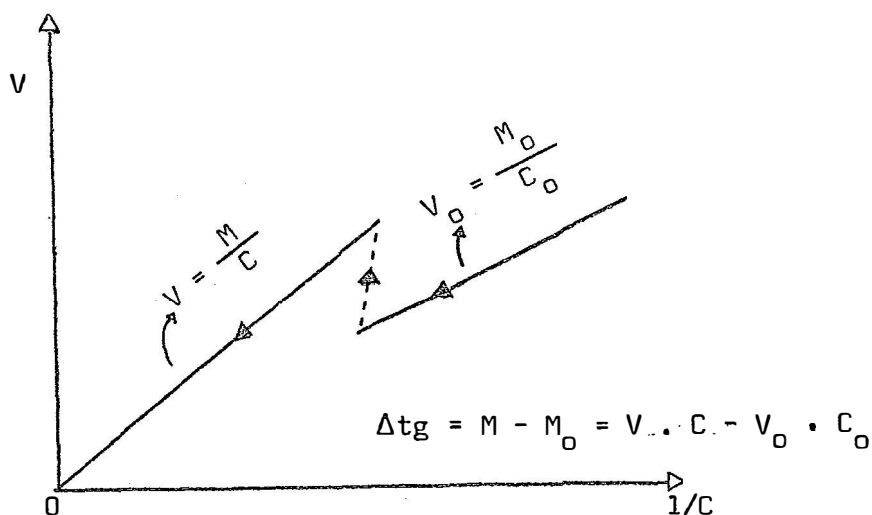


Fig. 4.3. - Variação da massa d'água de um reservatório com massa de sal diferente em dois períodos considerados, mas constante para cada período.

Quando a recarga se dá sem o transbordamento de água, é possível calcular o volume de água que penetrou conhecendo-se sua concentração média:

$$M - M_0 = V_{in} \cdot \bar{C}_{in}$$

$$V_{in} = \frac{M - M_0}{\bar{C}_{in}}$$

sendo M_0 - massa de sal dissolvida antes da recarga

M - massa de sal dissolvida após a recarga

V_{in} - o volume de água que penetrou no reservatório

\bar{C}_{in} - concentração média de V_{in}

4.6.3. Estimativa da redução de volume d'água por evaporação e infiltração quando não há entradas de água, utilizando a concentração de sal dissolvido

Este método poderá ser aplicado no caso de um reservatório que após sofrer recarga passa a perder água por evaporação e infiltração sem haver entrada de água significativa através de rios e aquíferos subterrâneos.

Estudando-se o reservatório a partir de um tempo t_0 , o volume d'água num tempo t qualquer será:

$$V = V_0 - V_e - V_{out}$$

onde

V_0 = volume d'água do reservatório no instante t_0

V = volume d'água do reservatório num instante t qualquer

V_e = volume d'água perdida por evaporação (ou evapotranspiração) no intervalo de tempo de t_0 a t

V_{out} = volume d'água perdido por infiltração no intervalo de tempo $t - t_0$

Num intervalo de tempo dt de t tem-se:

$$dV = -dV_e - dV_{out} \dots\dots\dots (4.6.4.)$$

Considerando o reservatório um sistema em boas condições de mistura, a concentração de sal na água que infiltra é igual a concentração da água do reservatório. Sendo M a massa de sal dissolvida na água do reservatório, e C a sua concentração, ambos no instante t , tem-se que:

$$dM = -C_e \cdot dV_e - C \cdot dV_{out} \dots\dots\dots (4.6.5.)$$

onde,

dM = variação da massa de sal dissolvida no reservatório no intervalo de tempo dt

dV_e = volume (massa) de água perdida por evaporação no intervalo de tempo dt

dV_{out} = volume de água perdida por infiltração no intervalo de tempo dt

C_e = concentração de sal na água que está sendo perdida por evaporação no tempo t

C = concentração de sal na água que está sendo perdida por infiltração no tempo t .

Lembrando que a massa de sal dissolvida na água no instante t é dada pelo produto do volume de água pela concentração, por 4.6.5. temos que:

$$d(V \cdot C) = -C_e \cdot dV_e - C \cdot dV_{out} \dots\dots\dots (4.6.6.)$$

Considerando que a massa de água que evapora não carrega sal, isto é, sua concentração é zero, (4.6.6.) torna-se

$$d(V \cdot C) = -C \cdot dV_{out}$$

$$C \cdot dV + V dC = -C dV_{out}$$

mas, de 4.6.4., $dV_{out} = -dV_e - dV$

logo,

$$C \cdot dV + V \cdot dC = +C dV_e + C dV$$

$$V \cdot dC = C dV_e$$

$$dV_e = \frac{V}{C} \cdot dC \dots\dots\dots (4.6.7.)$$

Conhecendo-se o volume do reservatório e sua concentração de sal no intervalo de tempo considerado (t_0 a t), poder-se-á adaptar uma função a esses pares de valores obtendo-se V como função de C ; substituí-la

em 4.6.7., integrá-la e obter o volume evaporado V_e ; por diferença, obter o volume infiltrado V_{out} .

Quando a variação do volume de água do reservatório se deve exclusivamente a evaporação, a variação do volume com a concentração é dada por: $\frac{V}{V_0} = \frac{C_0}{C}$. Ocorrendo perdas por infiltração juntamente com a evaporação, estabelece-se que a função mais geral $\frac{V}{V_0} = \left(\frac{C_0}{C}\right)^a$ se ajusta à maioria dos casos. A constante a pode ser obtida pela regressão linear entre $\ln V$ e $\ln \frac{1}{C}$. Portanto

$$V = V_0 \cdot \left(\frac{C_0}{C}\right)^a \dots\dots\dots (4.6.8.)$$

Substituindo 4.6.8. em 4.6.7, obtém-se:

$$\frac{dV_e}{V_0} = \frac{C_0^a}{C^a + 1} dC$$

integrando

$$\frac{1}{V_0} \int_0^{V_e} dV_e = C_0^a \int_{C_0}^C \frac{1}{C^a + 1} \cdot dC$$

$$\frac{V_e}{V_0} = - \frac{C_0^a}{a} \left[\frac{1}{C^a} \right]_{C_0}^C = - \frac{1}{a} \left[\frac{C_0^a}{C^a} - \frac{C_0^a}{C_0^a} \right]$$

$$\frac{V_e}{V_0} = \frac{1}{a} \left[1 - \left(\frac{C_0}{C}\right)^a \right] \dots\dots\dots (4.6.9.)$$

substituindo 4.6.8. em 4.6.9 temos que

$$\frac{V_e}{V_o} = \frac{1}{a} \left(1 - \frac{V}{V_o} \right) \dots \dots \dots (4.6.10.)$$

fazendo $\frac{V}{V_o} = f$ (fração residual de volume)

e $\frac{V_e}{V_o} = f_e$ (fração evaporada)

tem-se que

$$f_e = \frac{1}{a} (1 - f) \dots \dots \dots (4.6.11.)$$

e

$$\frac{f_e}{1 - f} = \frac{1}{a} \dots \dots \dots (4.6.12.)$$

fazendo $f_{out} = \frac{V_{out}}{V_o}$ (fração perdida por infiltração):

$$\frac{f_{out}}{1 - f} = 1 - \frac{1}{a} \dots \dots \dots (4.6.13.)$$

e, a relação entre o volume evaporado e infiltrado é dada por

$$\frac{f_e}{f_{out}} = \frac{1}{a - 1} \dots \dots \dots (4.6.14.)$$

Quando $a \approx 1$ indica que só houve perdas por evaporação, isto é:

$$f_e = 1 - f$$

Quando $a \gg 1$ indica que praticamente s \tilde{o} houve perdas por infiltração

$$f_{out} = 1 - f$$

Quando $a < 1$, a fração perdida por infiltração, f_{out} , é negativa indicando que houve "ganho de água por infiltração", isto é, está havendo entrada de água no reservatório e a condição imposta de entrada de água nula não está sendo satisfeita. De uma maneira objetiva, isso indica que a medida que o volume d'água do reservatório diminui a massa de sal dissolvida, ao invés de diminuir ($a > 1$) ou permanecer constante ($a=1$), está aumentando ($a < 1$) pois a taxa de sal perdida por infiltração é menor que a ganha pela água que penetra no reservatório.

4.6.4. Alguns casos particulares em que se considera também entradas de água no reservatório

Estudando-se um reservatório com água a partir de um tempo t_0 , num instante t qualquer tem-se que:

$$V = V_0 + V_{in} - V_{out} - V_e$$

onde

V_0 é o seu volume no tempo t_0

V é o seu volume no tempo t

V_{in} é o volume d'água que penetrou entre t_0 e t

V_{out} é o volume de água perdida por infiltração entre t_0 e t

V_e é o volume de água perdida por evaporação entre t_0 e t

Num intervalo de tempo dt temos que

$$dV = dV_{in} - dV_{out} - dV_e \dots\dots\dots (4.6.15.)$$

Sendo C e C_{in} a concentração de sal dissolvido na água do reservatório e na água que penetra, respectivamente, e fazendo-se as mesmas considerações feitas na dedução anterior (ítem 4.6.3.), o balanço de sal do reservatório é dado por:

$$d(V \cdot C) = C_{in} dV_{in} - CdV_{out} \dots\dots\dots (4.6.16.)$$

Explicitando dV_{out} de (4.6.15.) e substituindo em 4.6.16., derivando o primeiro membro e simplificando, tem-se:

$$V \cdot dC = (C_{in} - C) dV_{in} + CdV_e \dots\dots\dots (4.6.17.)$$

Assumindo que V se relaciona com C segundo a função 4.6.8. e substituindo-a em 4.6.17. tem-se que

$$V_0 \left(\frac{C_0}{C} \right)^a \cdot dC = (C_{in} - C) dV_{in} + CdV_e$$

$$dV_e = V_o \cdot \frac{C_o^a}{C^a + 1} \cdot dC + \left(1 - \frac{C_{in}}{C}\right) \cdot dV_{in} \dots\dots\dots (4.6.18.)$$

Se C_{in} é proporcional a C em qualquer instante t , temos que $1 - \frac{C_{in}}{C} = K$ (constante): podemos escrever 4.6.18. como segue:

$$V_e = \int_{C_o}^C V_o \frac{C_o^a}{C^a + 1} \cdot dC + KV_{in}$$

e portanto

$$\frac{V_e - K \cdot V_{in}}{V_o} = \frac{1}{a} \left[1 - \frac{V}{V_o} \right] \dots\dots\dots (4.6.19.)$$

Se $C_{in} = C$, $K = 0$, a equação 4.6.19. torna-se idêntica a 4.6.10. onde não se considera os termos de entrada; nesse caso tem-se também que:

$$\frac{V_e}{V_o - V} = \frac{f_e}{1 - f} = \frac{1}{a}$$

e

$$\frac{V_{out} - V_{in}}{V_o - V} = \frac{f_{out} - f_{in}}{1 - f} = \frac{1}{a - 1}$$

Portanto, quando se assume que o reservatório não recebe

água ($V_{in} = 0$) mas, está penetrando água com concentração igual a que está saindo em qualquer tempo, estima-se a fração perdida por evaporação corretamente, enquanto que a fração perdida por infiltração é na realidade subtraída da fração que penetrou.

Se, por outro lado C_{in} for tão pequeno que possa ser desprezado frente a C , $K = 1$ e,

$$\frac{V_e - V_{in}}{V_o - V} = \frac{f_e - f_{in}}{1 - f} = \frac{1}{a}$$

e

$$\frac{V_{out}}{V_o - V} = \frac{f_{out}}{1 - f} = \frac{1}{a - 1}, \text{ sendo agora o volume infiltrado}$$

estimado corretamente e a fração evaporada na realidade subtraída da fração infiltrada.

Essas considerações são relativamente óbvias pois os termos do balanço que possuem a mesma concentração podem ser agrupados num único. Assim, quando se assume que a concentração da água que entra é zero, esse termo entra como se fosse uma evaporação negativa, isto é, que tende a aumentar o volume do reservatório ou, vice versa, a evaporação passa a ser uma "entrada negativa", pois ambos têm concentração de sal nula. E o mesmo ocorre quando a concentração de entrada for igual à concentração de água perdida por infiltração.

4.6.5. Concentração de sal como função de altura: uma tentativa para se obter a curva cota-fração de volume de um reservatório

O conhecimento da forma do reservatório quando não se conhece a curva de calibração da cota contra o volume, permite-nos uma análise da variação da massa de sal dissolvida no reservatório, independentemente do conhecimento de seu volume a cada cota.

Admitindo-se por exemplo que o reservatório tenha a forma de um cone invertido, o volume em função da altura é dado pela seguinte expressão:

$$V = K (h - h_f)^3 \dots\dots\dots (4.6.20.)$$

onde

V = volume de líquido no reservatório

K = constante de proporcionalidade que depende da declividade das paredes laterais

h = cota do nível da água

h_f = cota do fundo do reservatório

Substituindo V na expressão $M_{sal} = V \cdot C$, tem-se que

$$M_{sal} = K (h - h_f)^3 \cdot C$$

ou

$$h = h_f + \left(\frac{M_{\text{sal}}}{K} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{C^{1/3}} \dots\dots\dots (4.6.21.)$$

A equação 4.6.21. pode ser estabelecida de forma diferente:

Sendo V_o , h_o , C_o , o volume, a cota de superfície, e a concentração de sal iniciais respectivamente, e V , h , C os mesmos parâmetros num determinado tempo t , temos por 4.6.20. que

$$f = \frac{V}{V_o} = \left(\frac{h - h_f}{h_o - h_f} \right)^3 \dots\dots\dots (4.6.22.)$$

e portanto,

$$h = h_f + (h_o - h_f) \cdot (f)^{1/3} \dots\dots\dots (4.6.23.)$$

Se o reservatório perder água só por evaporação tem-se que

$$f = \frac{C_o}{C} \text{ e}$$

$$h = h_f + (h_o - h_f) \left(\frac{C_o}{C} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (4.6.24.)$$

Portanto, fazendo-se a regressão linear entre os valores experimentais de h e $\left(\frac{C_o}{C} \right)^{1/3}$ obtemos o valor da fração residual de volume a cada medida da cota do nível d'água do açude em relação a uma referência arbitrária estabelecida, bem como estimamos a cota do fundo do reservatório, como ilustra a fig. 4.4.

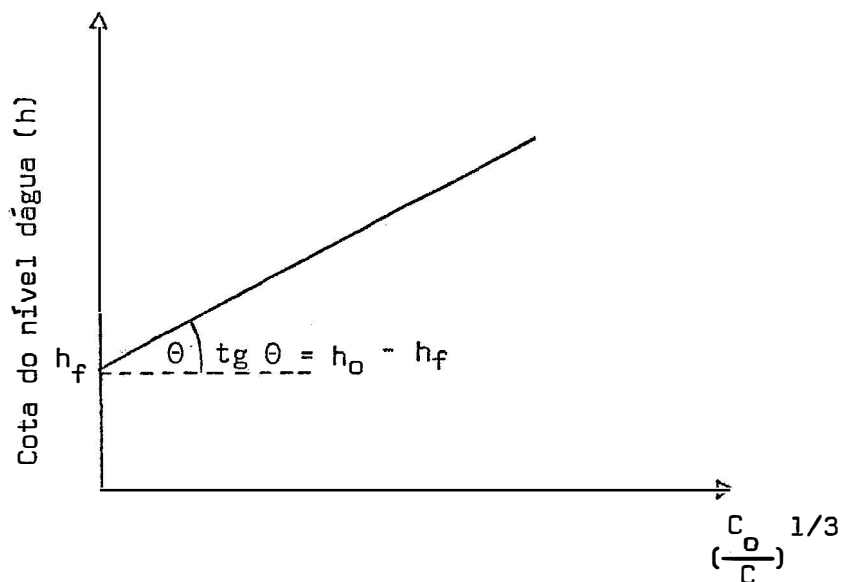


Fig. 4.4. - Variação da concentração de sal num reservatório de forma cônica que perde água apenas por evaporação.

Se o reservatório estiver sujeito a ganhos e perdas d'água além da evaporação, a massa de sal dissolvida não será mais constante e a equação 4.6.24. não será mais válida. Supondo agora que a variação do volume com a concentração de sal se ajuste bem à função $\frac{V}{V_0} = \left(\frac{C_0}{C}\right)^a$ onde a é uma constante, tem-se por 4.6.22. que

$$\left(\frac{C_0}{C}\right)^a = \left(\frac{h - h_f}{h_0 - h_f}\right)^3$$

$$h = h_f + (h_0 - h_f) \left(\frac{C_0}{C}\right)^{a/3} \dots\dots\dots (4.6.25.)$$

Ajustando-se ós valores experimentais de h e C na expressão 4.6.25. obter-se-á h_f que substituída em 4.6.22. fornece a curva de

calibração de f contra h : A potência permite determinar o parâmetro a que é função da infiltração ou da não adaptação da forma do reservatório ao modelo proposto.

A expressão 4.6.20. engloba uma série de figuras geométricas na qual o cone invertido é uma delas, mas, não por exemplo um tronco de cone que é uma forma mais geral para se adaptar em reservatórios. Mas, a adaptação dos pontos experimentais ao tronco de cone é muito mais difícil sem se conhecer "a priori" o valor de h_f . Por outro lado, se seccionarmos o cone através do seu eixo de rotação, a expressão 4.6.20. continua válida pois altera-se apenas a constante K e, assim, sucessivamente, para qualquer número de subdivisões da figura geométrica pelo seu eixo de rotação.

Na expressão 4.6.20. vê-se que o volume d'água é proporcional a raiz cúbica da altura da coluna de água em seu interior; portanto a área de superfície líquida é proporcional a raiz quadrada da altura, e logicamente o raio médio da superfície líquida é proporcional a mesma altura. Então, deformando-se um cone de maneira que seu raio médio continue proporcional a altura, a expressão 4.6.20. continua válida, bem como as subdivisões a partir de seu eixo de rotação.

4.7. Balanço de água num reservatório utilizando ^{18}O ou D

Os dados de medida do conteúdo isotópico da água, bem como os fatores de fracionamento, são dados em termos de razão isotópica. No tratamento teórico de balanço de água utilizando essas unidades, o que

realmente se equaciona é a razão entre o número de moléculas da espécie que se escolhe como traçador (H_2^{18}O ou HOO) e a mais abundante (H_2^{16}O), com o número de moléculas da espécie mais abundante (H_2^{16}O). Como os valores são integrados num dado intervalo de tempo, o número de moléculas de H_2^{16}O é dado em termos de relação do valor inicial pelo final, sendo portanto igual a fração residual da massa de H_2^{16}O , no intervalo considerado. Como o que se mede, ou o que se quer determinar é a fração da massa de água e não a fração da massa de H_2^{16}O , este último parâmetro deveria ser transformado no primeiro, no estudo de ganhos e perdas de água em reservatórios, após o equacionamento.

Por outro lado, se o conteúdo isotópico e o fator de fracionamento fossem dados em termos de concentração, obter-se-ia a concentração do isótopo utilizado como traçador, como função direta da massa de água. Mas, como os dados experimentais são dados em termos de relação isotópica, eles teriam que ser transformados em concentração na sua utilização prática.

Como cerca de 99,8% das moléculas de água na natureza são H_2^{16}O , podendo no curso de um experimento de evaporação em condições naturais sofrer quando muito uma variação de 10% desse valor, a aproximação de que a massa de H_2^{16}O é igual a massa de água leva a um erro de 0,02% em termos de fração de massa, sendo essa aproximação equivalente a fazer-se a relação isotópica igual à concentração isotópica.

Quando se escolhe as unidades em termos de relação isotópica, por exemplo, $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$, faz-se o balanço da massa de H_2^{16}O e posteriormente de H_2^{18}O , relacionando as equações para eliminar incógnitas.

Quando se utiliza em termos de concentração, faz-se o balanço de massa de água e posteriormente o balanço de $H_2^{18}O$. Portanto, quando se usa concentração, parte do equacionamento (balanço de massa) é feito de maneira convencional, sem utilizar o termo "isótopo", facilitando a introdução de algum parâmetro de hidrologia clássica. Assim, utilizando-se a relação isotópica dir-se-ia: "variação da massa de $H_2^{16}O$ do reservatório é dada por" e, utilizando concentração: "a variação da massa de água é dada" . Por essa razão optou-se pela unidade concentração isotópica nas deduções teóricas, que para fins de aplicação será considerada igual a relação isotópica.

4.7.1. O fator de fracionamento isotópico durante a evaporação

Tomando-se dois recipientes, um com $H_2^{16}O$ puro e outro com $H_2^{18}O$ puro isolando-se os sistemas e deixando-se a fase vapor entrar em equilíbrio com a fase líquida ambas à mesma temperatura, o primeiro sistema terá uma pressão de vapor ligeiramente maior que a do segundo sistema, isto é, $p_{H_2^{16}O} > p_{H_2^{18}O}$. Numa mistura de $H_2^{16}O$ e $H_2^{18}O$ à mesma temperatura, a pressão parcial de cada componente na fase vapor é dada pelo produto da pressão de vapor do componente considerado pela sua concentração na fase líquida da mistura.

Se m o número de moléculas de $H_2^{16}O$ e n o número de moléculas de $H_2^{18}O$, ambos na fase líquida, suas concentrações são:

$$C_{H_2^{16}O} = \frac{m}{n + m}$$

$$C_{H_2^{18}O} = \frac{n}{n+m}$$

e

$$R_L = \frac{C_{H_2^{18}O}}{C_{H_2^{16}O}} = \frac{n}{m} \dots\dots\dots (4.7.1.)$$

Na fase vapor tem-se que:

$$P_{total} = C_{H_2^{16}O} \cdot p_{H_2^{16}O} + C_{H_2^{18}O} \cdot p_{H_2^{18}O}$$

e a razão entre as concentrações na fase vapor:

$$R_V = \frac{C_{H_2^{18}O} \cdot p_{H_2^{18}O}}{C_{H_2^{16}O} \cdot p_{H_2^{16}O}} = \frac{n}{m} \cdot \frac{p_{H_2^{18}O}}{p_{H_2^{16}O}} \dots\dots\dots (4.7.2.)$$

dividindo-se 4.7.1. por 4.7.2., temos que:

$$\alpha_{18} = \frac{R_L}{R_V} = \frac{p_{H_2^{16}O}}{p_{H_2^{18}O}}$$

e, similarmente para o deutério,

$$\alpha_D = \frac{R_L}{R_V} = \frac{p_{H_2^{16}O}}{p_{HDO}}$$

onde α é o assim chamado fator de fracionamento isotópico do líquido em equilíbrio com a fase vapor.

Como $p_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$ é maior que p_{HDO} e $p_{\text{H}_2^{18}\text{O}}$, o conteúdo em isótopos pesados é maior na fase líquida que na fase vapor. Assim removendo-se lentamente o vapor formado em equilíbrio com o líquido, no sistema considerado, haverá um aumento contínuo de isótopos pesados no sistema à medida que há redução da massa de água, pois a relação isotópica pesado/leve que está saindo, é sempre α vezes menor que a relação do líquido em qualquer instante. Esse comportamento é explicado pela equação 3.2., apresentada no 3º capítulo.

A evaporação é um processo dinâmico no qual não só moléculas passam da fase líquida para a fase vapor mas, moléculas da fase vapor também passam para a fase líquida.

Assim, se uma massa de água é exposta a evaporar em condições naturais, haverá uma contribuição do vapor atmosférico à fase líquida.

Isso faz com que a fase líquida não se purifique em isótopos pesados (H_2^{18}O ou HDO) e sim, tenda a uma concentração pré-determinada por diversos fatores: umidade relativa da atmosfera, temperatura do líquido e concentração isotópica do vapor atmosférico, independente da concentração inicial do líquido.

DANSGAARD (1964), observou que o fator de fracionamento isotópico devido a difusão do vapor d'água no ar é dado por:

$$\beta = \sqrt{\frac{D}{D'}} = \sqrt[4]{\frac{M_i (M + 29)}{M(M_i + 29)}}$$

onde O/O' = relação entre os coeficientes de difusão da espécie molecular mais abundante ($H_2^{16}O$) e a mais pesada ($H_2^{18}O$ ou HDO),

M = massa molecular do $H_2^{16}O$

M_i = massa molecular que contém o isótopo pesado ($H_2^{18}O$ ou HDO)

29 = massa molecular média do ar.

Portanto, quando a evaporação se dá em atmosfera livre, a relação isotópica do vapor que deixa o líquido e se difunde para a atmosfera é $\alpha \cdot \beta$ vezes menor que a do líquido em qualquer instante, e a relação isotópica do vapor atmosférico que penetra no líquido é β vezes menor que a do vapor atmosférico, como consideraram *SANTIAGO et alii* (1973).

Como já se expôs, num sistema fechado, cujo vapor está em equilíbrio com a fase líquida, o fracionamento isotópico do líquido em relação ao vapor é dado apenas por α . Então surge a questão, se a introdução do fator β em condições de evaporação livre engloba o sistema em equilíbrio como caso particular, pelo menos para efeito de modelo.

No sistema fechado, em equilíbrio isotópico, a unidade relativa é 100% e portanto, o número de moléculas que passam para o vapor é igual ao número de moléculas que passam para o líquido. Por outro lado, a relação isotópica do vapor e do líquido permanecem constantes. Portanto, a relação isotópica das moléculas que passam para o vapor tem que ser igual a relação isotópica das moléculas que passam para o líquido.

Sendo $R_L/\alpha \cdot \beta$ a relação isotópica das moléculas que pas sam para o vapor e, R_V/β a mesma relação das que passam do vapor para o líquido tem-se que:

$$\frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} = \frac{R_V}{\beta}$$

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

4.7.2. Balanço de massa de água num reservatório cuja variação de volume se deve apenas à evaporação, utilizando ^{18}O ou D

Considerando-se um reservatório d'água que perde água somen te por evaporação a partir de um tempo t_0 , num tempo t qualquer, tem-se que:

$$V = V_0 - V_e \dots\dots\dots (4.7.4.)$$

onde

V_0 = volume da água do reservatório no tempo t_0

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

V_e = volume (massa) d'água perdida por evaporação de t_0 a t .

Lembrando que a evaporação é um processo no qual há também passagem de moléculas do vapor para o líquido, pode-se desmembrá-la num termo de entrada e outro de saída:

$$V_e = V_v - V_c \dots\dots\dots (4.7.5.)$$

onde

V_v = é a massa d'água vaporizada e removida da superfície líquida no intervalo de tempo de t_0 a t

V_c = massa d'água do vapor atmosférico condensada no reservatório de t_0 a t

Substituindo 4.7.5. em 4.7.4.

$$V = V_0 + V_c - V_v \dots\dots\dots (4.7.6.)$$

Portanto, num intervalo de tempo dt tem-se por 4.7.4.,

4.7.5. e 4.7.6.:

$$dV = -dV_e \dots\dots\dots (4.7.7.)$$

ou
$$dV = dV_c - dV_v \dots\dots\dots(4.7.7.a)$$

e
$$dV_e = dV_v - dV_c \dots\dots\dots (4.7.8.)$$

Considerando que a massa de isótopo é dada pelo produto do volume (densidade 1) pela concentração, a massa de isótopo do reservatório no instante t é dada por $V \cdot R_L$, onde R_L é a sua concentração. Portanto, a variação da massa de isótopo num intervalo de tempo dt é dada por:

$$d(V \cdot R_L) = R_C \cdot dV_C - R_V \cdot dV_V \dots\dots\dots (4.7.9.)$$

onde

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

R_C é a concentração isotópica do vapor que penetra a partir do vapor atmosférico no tempo t

R_V = concentração isotópica da água vaporizada a partir do líquido e removida para atmosfera no tempo t

Considerando que o reservatório está em boas condições de homogeneidade, $R_V = R_L / (\alpha \cdot \beta)$, isto é, o vapor formado a partir do líquido que se difunde na atmosfera tem uma concentração em isótopo pesado $\alpha \cdot \beta$ vezes menor que a do líquido em qualquer instante t , sendo α o fator de fracionamento devido a mudança de fase e β o fator de fracionamento devido a difusão. Sendo R_a a concentração isotópica do vapor atmosférico, $R_C = R_a / \beta$. Substituindo essas expressões em 4.7.9.,

$$d(V \cdot R_L) = \frac{R_a}{\beta} dV_C - \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} \cdot dV_V \dots\dots\dots (4.7.10.)$$

Procurar-se-á agora relações entre as variáveis de 4.7.10. para eliminar-se incógnitas, permitindo sua integração sob estas condições.

Segundo *GONFIANTINI (1965)*, dV_C relaciona-se com dV_V segundo a expressão:

$$\frac{dV_c}{dV_v} = h,$$

onde h é a umidade relativa da atmosfera, normalizada a temperatura da su .perfície líquida.

portanto,
$$dV_c = h \cdot dV_v \dots\dots\dots (4.7.11.)$$

Substituindo-se 4.7.11 em 4.7.8.:

$$dV_e = (1 - h) dV_v$$

e
$$dV_v = \frac{dV_e}{1 - h} \dots\dots\dots (4.7.12.)$$

Colocar-se-ã em 4.7.10, $dV_c = F(dV_v)$; $dV_v = F(dV_e)$ e

$$dV_e = F(dV):$$

por 4.7.11:

$$d(V \cdot R_L) = \frac{h}{\beta} \cdot R_a \cdot dV_v - \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} \cdot dV_v$$

$$d(V \cdot R_L) = \left(\frac{h}{\beta} \cdot R_a - \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} \right) dV_v$$

por 4.7.12:

$$d(V \cdot R_L) = \left(\frac{h}{\beta} \cdot R_a - \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} \right) \cdot \frac{dV_e}{1 - h}$$

por 4.7.7:

$$d(V \cdot R_L) = \left(\frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} - \frac{h}{\beta} \cdot R_a \right) \frac{dV}{1-h}$$

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

Derivando o primeiro membro:

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

Agrupando os termos:

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

$$\frac{dV}{V} = \frac{dR_L}{\frac{1/(\alpha \cdot \beta) - (1-h)}{1-h} \cdot R_L - \frac{h/\beta}{1-h} \cdot R_a}$$

fazendo,

$$A = \frac{1/(\alpha \cdot \beta) - (1-h)}{1-h} \dots\dots\dots (4.7.13)$$

e

$$B = \frac{h/\beta}{1-h}$$

tem-se que:

$$\frac{dV}{V} = \frac{dR_L}{A \cdot R_L - B \cdot R_a} \dots\dots\dots (4.7.14.)$$

considerando A e B . R_a constantes pode-se integrar 4.7.14:

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

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

$$\left(\frac{V}{V_0} \right) = \left(\frac{R_L - B/A \cdot R_a}{R_L^0 - B/A \cdot R_a} \right)^{1/A} \dots\dots\dots (4.7.15.)$$

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

e quando $V \rightarrow 0$ $R_L \rightarrow B/A \cdot R_a$. Portanto para se dar um conceito físico explícito a esse parâmetro, far-se-á:

$$\frac{B}{A} \cdot R_a = \frac{h/\beta}{1/(\alpha \cdot \beta) - (1 - h)} \cdot R_a = R_L^f \dots\dots (4.7.16.)$$

ou seja, concentração isotópica final que a fase líquida poderá ter, sendo uma função apenas de umidade relativa e fatores de fracionamento. Portanto 4.7.15., pode ser escrita:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{R_L - R_L^f}{R_L^0 - R_L^f} \right)^{1/A} \dots\dots\dots (4.7.17.)$$

ou

$$R_L^f = R_L^f - (R_L^f - R_L^0) \cdot f^A \dots\dots\dots (4.7.18.)$$

onde $f = \frac{V}{V_0}$

e em termos de δ em relação a um dado padrão

$$\delta_L^f = \delta_L^f - (\delta_L^f - \delta_L^0) \cdot f^A \dots\dots\dots (4.7.19.)$$

Sendo $A = \frac{1/(\alpha \cdot \beta) - (1 - h)}{1 - h}$

$$\begin{aligned} e \quad \delta_L^f &= \left(\frac{R_L^f - R_p}{R_p} \right) = \frac{B/A R_a - R_p}{R_p} = \\ &= \frac{B/A \cdot (\delta_a + 1) \cdot R_p - R_p}{R_p} = B/A(\delta_a + 1) - 1 \end{aligned}$$

onde

$$\delta_a = \frac{R_a - R_p}{R_p} = \frac{R_a}{R_p} - 1$$

 R_p = relação isotópica do padrão utilizado

ou

$$\delta_L^f = \frac{h/\beta}{1/(\alpha \cdot \beta) - (1 - h)} (\delta_a + 1) - 1$$

e, querendo-se uma estimativa do conteúdo isotópico do ar:

$$\delta_a = \frac{1/(\alpha \cdot \beta) - (1 - h)}{h/\beta} (\delta_L^f + 1) - 1 \dots\dots\dots (4.7.20.)$$

A figura 4.5. dá uma idéia da variação esperada de δ_L com f sob certas condições, segundo a função 4.7.19.

Na maneira como foi expressa a equação final, (4.7.18. ou 4.7.19.), como já foi dito, seus parâmetros assumem um significado físico mais imediato. O parâmetro R_L^f ou δ_L^f pode ser estimado utilizando-se da umidade relativa (h), dos fatores de fracionamento (α e β) e da concentração isotópica do ar (δ_a). Ou ainda, deixar um tanque cheio de água reduzir seu volume por evaporação em condições naturais, até seu conteúdo isotópico permanecer estacionário. Ele é comumente chamado de conteúdo isotópico da água no estado estacionário porque antes da fração residual de água tender a zero, seu valor começa a oscilar em função da variação da umidade relativa e concentração isotópica do ar se a altura média da coluna de líquido é muito pequena. Por outro lado, se a umidade relativa e δ_a forem constantes, δ_L^f é sempre crescente com a redução de volume, mas a dado valor de f , a variação de δ_L^f atinge um valor menor que o erro de medida. Quando se utiliza, por exemplo, dois tanques de evaporação com alturas de coluna d'água iniciais 10 e 100 cm respectivamente, em períodos no qual a U.R. e δ_a médios são iguais, se δ_L do tanque de 10 cm começar a oscilar com uma fração residual igual a 5%, o valor do segundo tanque começará a oscilar com uma fração 0,5%. Obtendo-se várias medidas de δ_L dos 2 tanques no intervalo de f de 5 a 0,5%, ver-se-á que no primeiro tanque os valores de δ_L são muito variáveis e serão necessárias muitas amostras para se estimar um δ_L^f médio, enquanto que no segundo caso haverá uma variação de δ_L , se detectável, muito menor. Por outro lado, para haver redução de 5 a 0,5% do volume inicial no tanque mais profundo, requer um tempo dez vezes maior.

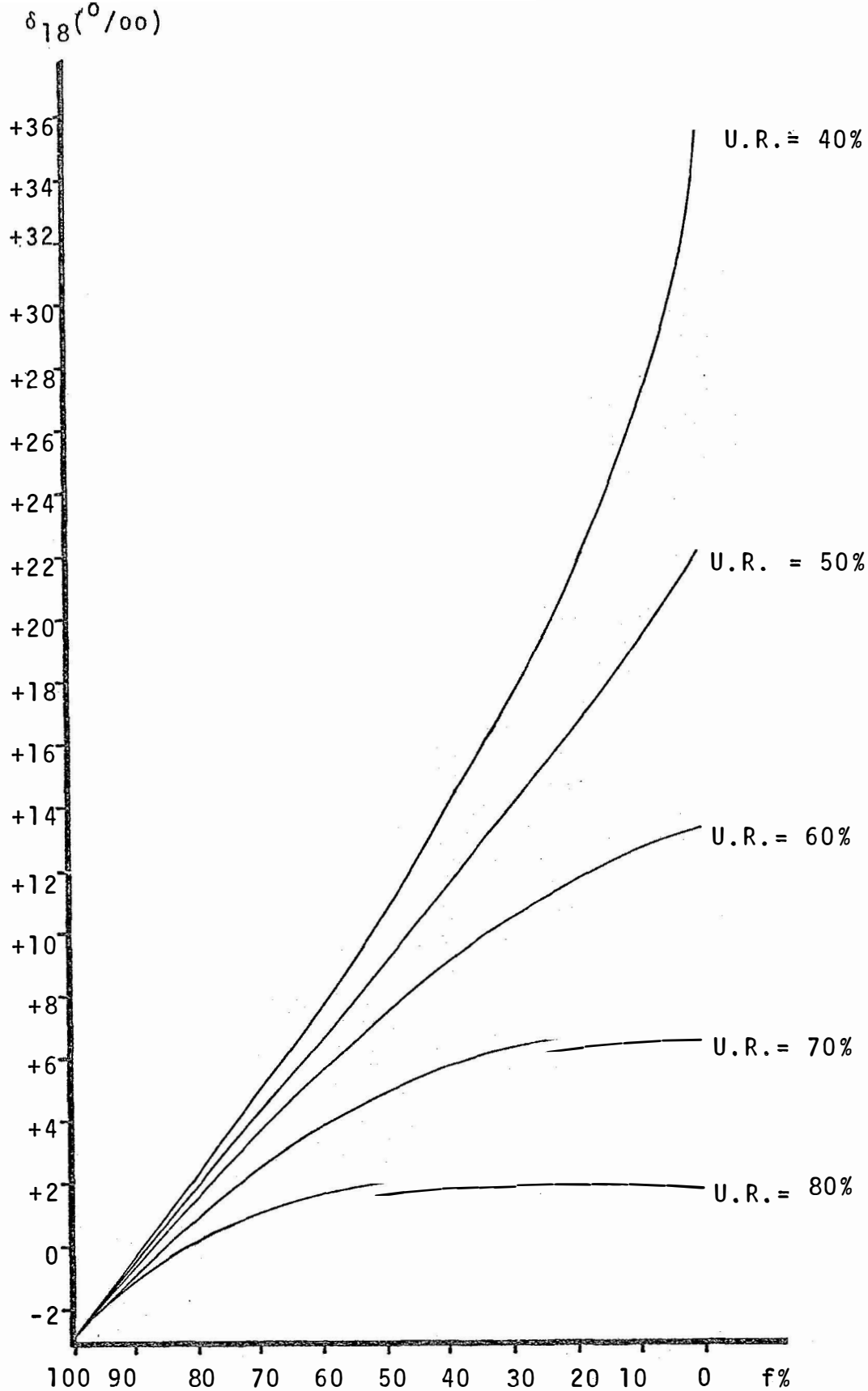


Fig. 4.5. - Variação do conteúdo de ^{18}O d'água expressos em δ°/oo , com a redução do volume d'água por evaporação, a vários valores de umidade relativa do ar, fixando-se $\alpha_{18}(27^{\circ}\text{C}) = 1,00921, \beta = 1,016, \delta_{\text{L}}^{\circ} = -3^{\circ}/\text{oo}, \delta_{\text{ar}} = -13^{\circ}/\text{oo}$, segundo a equação

Quando se deseja estimar δ_L^f médio através da redução de volume de um reservatório, três variáveis são importantes para se estabelecer esse experimento: tempo disponível no campo, taxa de evaporação, período em que se quer obter o δ_L^f médio. Iniciando-se o experimento com uma altura inicial de água muito grande, para se obter um δ_L^f médio demorará muito tempo, enquanto que, se utilizar uma altura muito pequena, obter-se-á um δ_L^f mais rápido, mas muito variável com o tempo. Além do mais, fica a dúvida no que diz respeito ao intervalo de tempo que δ_L^f médio representa.

Para se contornar esse problema, propõe-se aqui a utilização dos pares de medidas δ_L e f anteriores ao estado estacionário para a estimativa de δ_L^f .

Se U.R. e δ_a forem constantes durante o experimento, a expressão 4.7.19., torna-se do tipo $Y = a + bx^c$ sendo a , b , c constantes desconhecidas. Por não haver uma transformação que linearize diretamente essa expressão, desenvolveu-se uma maneira de se obter esses parâmetros. O valor a seria o valor médio de δ_L^f condicionado pela umidade relativa, concentração isotópica do ar e fatores de fracionamentos médios, durante o intervalo em que se realizaram as medidas. Chamou-se aqui esse parâmetro de delta do líquido final (δ_L^f) devido a obtenção de seu valor por extrapolação, para $f = 0$.

4.7.3. Balanço de massa de água num reservatório cuja variação de volume se deve a evaporação e infiltração, utilizando ^{18}O ou D

Dado um reservatório cuja variação de massa se deve a evaporação e infiltração, num intervalo de tempo t_0 a t temos que:

$$V = V_0 - V_e - V_{\text{out}}$$

onde:

V_0 = volume de água do reservatório no tempo t_0

V = volume d'água do reservatório no tempo t

V_e = volume (massa) da água perdida por evaporação no intervalo de tempo t_0 a t

V_{out} = volume d'água perdida por infiltração no intervalo de tempo t_0 a t .

mas, $V_e = V_v - V_c$

onde

V_v = volume (massa) d'água, vaporizada e removida da superfície líquida no intervalo de tempo t_0 a t

V_c = volume (massa) d'água condensada no reservatório à partir do vapor atmosférico.

logo:

$$V = V_0 + V_c - V_v - V_{\text{out}}$$

Portanto num intervalo de tempo dt de t a variação da massa d'água no reservatório é dada por:

$$dV = -dV_e - dV_{out} \dots\dots\dots (4.7.21.)$$

ou

$$dV = +dV_c - dV_v - dV_{out} \dots\dots\dots (4.7.22.)$$

sendo

$$dV_e = dV_v - dV_c \dots\dots\dots (4.7.23.)$$

Segundo *GONFIANTINI (1965)* a relação entre dV_v e dV_c é dada por:

$$dV_c = h dV_v \dots\dots\dots (4.7.24.)$$

sendo h a umidade relativa do ar atmosférico corrigida a temperatura da superfície líquida.

Substituindo-se 4.7.24 em 4.7.23, obtêm-se dV_e em função apenas de dV_v :

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

$$dV_v = \frac{dV_e}{1 - h} \dots\dots\dots (4.7.25.)$$

Considerando-se que a massa de um dado isótopo numa mistura de isótopos é dada pelo produto da massa da mistura pela concentração do referido isótopo, e, considerando a densidade da água igual a 1, a variação da massa de uma dada espécie isotópica da água no intervalo de tem

po dt é dada por:

$$d(V \cdot R_L) = R_c \cdot dV_c - R_v \cdot dV_v - R_{out} \cdot dV_{out}$$

onde:

R_L = concentração isotópica da água do reservatório no tempo

R_v = concentração isotópica da água vaporizada sobre a superfície e que se difunde para a atmosfera, no instante t

R_c = concentração isotópica da água oriunda do vapor atmosférico que está se condensando sobre a superfície líquida no instante t

R_{out} = concentração isotópica da água que está infiltrando no instante t.

Considerando que a água do reservatório está em boas condições de mistura, tem-se que:

$$R_{out} = R_L$$

$$R_v = \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta}$$

$$R_c = \frac{R_a}{\beta}$$

onde:

R_a = é a concentração isotópica do vapor atmosférico

α = fator de fracionamento devido a passagem d'água da fase líquida para vapor

β = fator de fracionamento devido a difusão no ar atmosférico.

Portanto:

$$d(V \cdot R_L) = \frac{R_a}{\beta} \cdot dV_c - \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} dV_v - R_L \cdot dV_{out} \dots\dots (4.7.26.)$$

Partindo de 4.7.26 colocar-se-á $dV_c = F (dV_v)$, $dV_v = F (dV_e)$, $dV_{out} = F (dV_e, dV)$.

por 4.7.24:

$$d(V \cdot R_L) = \frac{R_a}{\beta} \cdot h \cdot dV_v - \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} \cdot dV_v - R_L \cdot dV_{out}$$

$$d(V \cdot R_L) = \left(\frac{h}{\beta} \cdot R_a - \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} \right) \cdot dV_v - R_L \cdot dV_{out}$$

por 4.7.25:

$$d(V \cdot R_L) = \left(\frac{h}{\beta} \cdot R_a - \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} \right) \frac{dV_e}{1-h} - R_L \cdot dV_{out}$$

$$d(V \cdot R_L) = \left(\frac{1/\beta}{1-h} \cdot R_a - \frac{1/\alpha \cdot \beta}{1-h} \cdot R_L \right) \cdot dV_e - R_L \cdot dV_{out}$$

por 4.7.21:

$$d(V \cdot R_L) = \left(\frac{1/\beta}{1-h} \cdot R_a - \frac{1/(\alpha \cdot \beta)}{1-h} \cdot R_L \right) \cdot dV_e + R_L \cdot (dV + dV_e)$$

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

Derivando o 1º membro:

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

$$V \cdot dR_L = - \left[\frac{1/(\alpha \cdot \beta) - (1-h)}{1-h} \cdot R_L - \frac{1/\beta}{1-h} \cdot R_a \right] \cdot dV_e$$

$$dV_e = \frac{-V \cdot dR_L}{\frac{1/(\alpha \cdot \beta) - (1-h)}{1-h} \cdot R_L - \frac{1/\beta}{1-h} \cdot R_a}$$

e fazendo

$$A = \frac{1/(\alpha \cdot \beta) - (1-h)}{1-h} \quad \text{e} \quad B = \frac{1/\beta}{1-h} \quad \text{tem-se:}$$

$$dV_e = \frac{-V \cdot dR_L}{A \cdot R_L - B \cdot R_a} \dots \dots \dots (4.7.27.)$$

Se não houver infiltração $dV = -dV_e$,

4.7.27.

torna-se igual a 4.7.14. que leva em conta só a evaporação.

$$dV_e = \frac{1}{A} \left(\frac{-V}{R_L - B/A \cdot R_a} \right) \cdot dR_L$$

Fazendo $B/A \cdot R_a = R_L^f$

$$dV_e = \frac{1}{A} \left(\frac{-V}{R_L - R_L^f} \right) \cdot dR_L$$

ou

$$dV_e = \frac{1}{A} \left(\frac{V}{R_L^f - R_L} \right) \cdot dR_L \dots\dots\dots (4.7.28.)$$

Considerando-se R_L^f e A constantes e dispondo-se de valores experimentais de V e R_L no intervalo de tempo t_0 a t considerado, pode-se ajustar uma função $V = F(R_L)$ que se adapte bem aos valores experimentais, substituir em 4.7.28. permitindo a integração desta.

Aqui sugere-se que a família de curva na qual se adapta a variação de δ_L (ou R_L) com V quando ocorre somente evaporação seja a mesma quando ocorre infiltração.

Assim, quando ocorre somente evaporação:

$$\delta_L = \delta_L^f - (\delta_L^f - \delta_L^0) \cdot \left(\frac{V}{V_0} \right)^A \quad (4.7.29a)$$

ou

$$R_L = R_L^f - (R_L^f - R_L^0) \cdot \left(\frac{V}{V_0} \right)^A \dots\dots\dots (4.7.29b)$$

Ocorrendo evaporação mais infiltração sugere-se que:

$$R_L = R_L^f - (R_L^f - R_L^o) - \left(\frac{V}{V_o}\right)^{A'} \dots\dots\dots (4.7.30.)$$

ou

$$\frac{V}{V_o} = \left(\frac{R_L^f - R_L}{R_L^f - R_L^o}\right)^{1/A'} \dots\dots\dots (4.7.30.a)$$

Isto é, mesmo havendo infiltração quando $V \rightarrow 0$ $R_L \rightarrow R_L^f$, mas com uma forma diferente, estabelecida pela potência A' . Essa hipótese é razoável já que, como se viu, δ_L^f independe de R_L e V , e sim de umidade relativa, fator de fracionamento e conteúdo isotópico do vapor atmosférico.

Explicitando V de 4.7.30 e substituindo em 4.7.28.:

$$\frac{dV_e}{V_o} = \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{R_L^f - R_L}{R_L^f - R_L^o}\right)^{1/A'} \cdot dR_L$$

Integrando de t_o a t

$$\frac{1}{V_o} \int_0^{V_e} dV_e = \int_{R_L^o}^{R_L} \frac{1}{A} \cdot \frac{(R_L^f - R_L)^{1/A' - 1}}{(R_L^f - R_L^o)^{1/A'}} dR_L$$

$$\frac{V_e}{V_o} = -\frac{A'}{A} \cdot \left(\frac{R_L^f - R_L}{R_L^f - R_L^o} \right) \frac{1}{A'} \left| \begin{array}{l} R_L \\ R_L^o \end{array} \right.$$

$$\frac{V_e}{V_o} = \frac{A'}{A} \left[1 - \left(\frac{R_L^f - R_L}{R_L^f - R_L^o} \right)^{1/A'} \right] \dots \dots \dots (4.7.31.)$$

Por 4.7.30.a:

$$\frac{V_e}{V_o} = \frac{A'}{A} \left(1 - \frac{V}{V_o} \right) \dots \dots \dots (4.7.32.)$$

ou

$$f_e = \frac{A'}{A} \left[1 - f \right]$$

Portanto a fração evaporada sobre a fração total perdida é dada por:

$$\frac{f_e}{1 - f} = \frac{A'}{A} \dots \dots \dots (4.7.33.)$$

e, a fração infiltrada sobre a total perdida:

$$\frac{f_{out}}{1 - f} = 1 - \frac{A'}{A} \dots \dots \dots (4.7.34.)$$

e, a relação entre a fração evaporada e infiltrada:

$$\frac{f_e}{f_{out}} = \frac{A'}{A - A'} \dots\dots\dots (4.7.35.)$$

4.7.4. Alguns casos particulares em que se considera também entradas de água

O desenvolvimento matemático segue a lógica apresentada no ítem 4.7.3.; por essa razão omitam-se aqui certas passagens e considerações.

Considerando um reservatório sujeito a entrada e saída no intervalo de tempo t_0 a t ,

$$V = V_0 + V_{in} + V_c - V_v - V_{out}$$

sendo

$$V_e = V_v - V_c$$

onde:

V = volume d'água no tempo t

V_0 = volume d'água no tempo t_0

V_{in} = volume d'água que entra por fluxo líquido

V_c = volume (massa) de vapor do ar que penetra

V_v = volume (massa) d'água que vaporiza a partir da superfície líquida e é removida

$V_e = V_v - V_c =$ volume (massa) de água perdida por evaporação.

Portanto o balanço de massa d'água num intervalo de tempo dt é dado por:

$$dV = dV_{in} - dV_e - dV_{out} \dots\dots\dots (4.7.36.)$$

sendo $dV_e = dV_v - dV_c \dots\dots\dots (4.7.37.)$

O balanço de massa de uma dada espécie molecular isotópica da água ($H_2^{18}O$ ou $HD^{16}O$) é dado por:

$$d(V \cdot R_L) = R_{in} \cdot dV_{in} + R_c \cdot dV_c - R_v \cdot dV_v - R_{out} \cdot dV_{out}$$

onde R é a concentração isotópica e o subscrito indica o termo do balanço a qual pertence.

Considerando que $R_c = \frac{R_a}{\beta}$; $R_v = \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta}$; $R_{out} = R_L$ onde R_a é a concentração isotópica do vapor atmosférico; α = fator de fracionamento devido evaporação; β = fator de fracionamento devido a difusão no ar atmosférico, tem-se:

$$d(V \cdot R_L) = R_{in} \cdot dV_{in} + \frac{R_a}{\beta} \cdot dV_c - \frac{R_L}{\alpha \cdot \beta} \cdot dV_v - R_{out} \cdot dV_{out} (4.7.38.)$$

Considerando que $dV_c = h \cdot dV_v \dots\dots\dots (4.7.39.)$

$$dV_v = \frac{dV_e}{1-h} \dots\dots\dots (4.7.40.)$$

Colocando em 4.7.38 $dV_c = F(dV_v)$; posteriormente $dV_v = F(dV_e)$ tem-se que

$$d(VR_L) = \left(\frac{1/\beta}{1-h} \cdot R_a - \frac{1/(\alpha \cdot \beta)}{1-h} \cdot R_L \right) \cdot dV_e + R_{in} dV_{in} - R_L \cdot dV_{out}$$

Pondo $dV_{out} = f(dV_{in}, dV_e, dV)$ por 4.7.36, tem-se:

$$d(V \cdot R_L) = \left(\frac{1/\beta}{1-h} \cdot R_a - \frac{1/(\alpha \cdot \beta)}{1-h} \cdot R_L \right) \cdot dV_e + (R_{in} - R_L) dV_{in} + R_L \cdot dV_e + R_L \cdot dV$$

$$d(V \cdot R_L) = \left[\frac{1/\beta}{1-h} R_a - \left(\frac{1/(\alpha \cdot \beta)}{1-h} - (1-h) \right) \cdot R_L \right] \cdot dV_e + (R_{in} - R_L) dV_{in} + R_L \cdot dV$$

Derivando o 1º membro e simplificando:

$$V \cdot dR_L = \left[B \cdot R_a - AR_L \right] dV_e + (R_{in} - R_L) \cdot dV_{in}$$

$$V \cdot dR_L = - (AR_L - BR_a) \cdot dV_e + (R_{in} - R_L) dV_{in} \dots\dots\dots (4.7.41.)$$

Portanto, quando $R_{in} = R_L$ a equação 4.7.41. cai na equação 4.7.27.

Se o reservatório estiver em equilíbrio isotópico, isto é,

R_L constante, temos que $dR_L = 0$ e, considerando R_{in} constante:

$$\frac{dV_e}{dV_{in}} = \frac{V_e}{V_{in}} = \frac{AR_L - BR_a}{R_{in} - R_L} = \frac{1}{A} \left(\frac{R_L^f - R_L}{R_L - R_{in}} \right)$$

e em termos de δ ou δ^0/∞ :

$$\frac{V_e}{V_{in}} = \frac{1}{A} \frac{\delta_L^f - \delta_L}{\delta_L - \delta_L^{in}} \dots\dots\dots (4.7.42.)$$

Pode-se ainda considerar também o caso em que se conhece, a priori, a relação entre a evaporação e infiltração a partir de uma época que não há entrada de água, colocar na expressão 4.7.41. dV_{in} em função de dV_e e dV ; obter com os dados experimentais V como função de R_L , derivar e obter dV como função de dR_L , ficando a equação 4.7.41. com as variáveis dV_e , R_L e dR_L e R_{in} . Considerando R_{in} constante, permite a integração, pelo menos numérica.

Quando V_{in} é um termo significativo do balanço, o reservatório provavelmente não terá uma composição isotópica homogênea, dificultando a determinação de um valor médio na amostragem. Portanto, o método "a priori" deve ser utilizado com reservas. Por outro lado, a determinação de V_{in} por métodos de hidrologia clássica é difícil principalmente quando há contribuição a partir do lençol subterrâneo, tornando válida sua aplicação em alguns casos particulares.

4.7.5. A relação entre ^{18}O e D em reservatórios sujeitos a evaporação (independente de haver ou não infiltração)

Reescrevendo 4.7.31. e 4.7.30, tem-se:

$$\frac{V_e}{V_o} = \frac{A'}{A} \left(1 - \frac{V}{V_o} \right) \dots\dots\dots (4.7.43.)$$

$$\frac{V}{V_o} = \left(\frac{\delta_L^f - \delta_L}{\delta_L^f - \delta_L^o} \right)^{1/A'} \dots\dots\dots (4.7.44.)$$

Como a fração de volume residual e a fração evaporada é a mesma independente do isótopo considerado, temos por 4.7.43.

$$\frac{V_e}{V_o} = \frac{A'_D}{A_D} \left(1 - \frac{V}{V_o} \right) = \frac{A'_{18}}{A_{18}} \left(1 - \frac{V}{V_o} \right) \dots\dots\dots (4.7.45.)$$

onde:

D = indica um parâmetro associado ao uso do deutério

18 = indica um parâmetro associado ao uso do ^{18}O

$$\frac{A'_D}{A_D} = \frac{A'_{18}}{A_{18}}$$

$$\frac{A'_D}{A'_{18}} = \frac{A_D}{A_{18}} \dots\dots\dots (4.7.46.)$$

e por 4.7.44:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{\delta_D^f - \delta_D}{\delta_D^f - \delta_D^0} \right)^{1/A'_D} = \left(\frac{\delta_{18}^f - \delta_{18}}{\delta_{18}^f - \delta_{18}^0} \right)^{1/A'_{18}}$$

$$\frac{\delta_D^f - \delta_D}{\delta_D^f - \delta_D^0} = \left(\frac{\delta_{18}^f - \delta_{18}}{\delta_{18}^f - \delta_{18}^0} \right)^{A'_D/A'_{18}} \dots\dots\dots (4.7.47.)$$

Substituindo 4.7.46 em 4.7.47

$$\frac{\delta_D^f - \delta_D}{\delta_D^f - \delta_D^0} = \left(\frac{\delta_{18}^f - \delta_{18}}{\delta_{18}^f - \delta_{18}^0} \right)^{\frac{A_D}{A_{18}}} \dots\dots\dots (4.7.48.)$$

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

Portanto havendo ou não infiltração a função $\delta_D \times \delta_{18}$ é a mesma.

O produto $\alpha \cdot \beta$ tanto para o ^{18}O como para o deutério são menores do que 1,1, logo em geral $A_D \approx A_{18}$.

Portanto aproximadamente 4.7.48. pode ser escrita de uma maneira linear:

$$\delta_D \approx \delta_D^f - \frac{\delta_D^0 - \delta_D^f}{\delta_{18}^0 - \delta_{18}^f} \cdot \delta_{18}^f + \frac{\delta_D^f - \delta_D^0}{\delta_{18}^f - \delta_{18}^0} \cdot \delta_{18} \dots\dots\dots (4.7.49.)$$

Considerando que as variáveis são apenas δ_D e δ_{18} :

$$\delta_D \approx e + g \cdot \delta_{18}$$

A relação δ_D e δ_L tem sido extensivamente verificada na natureza e como suas constantes e, g, depende de δ^f e δ^o , seus parâmetros são funções de δ_L^o , h, $\alpha \cdot \beta$, δ_a .

4.8. Utilização conjunta de sal e ^{18}O ou D em reservatórios naturais que evaporam, independentes de haver ou não infiltração: um método para estabelecer a variação de δ_L com a fração residual de volume para uma dada região

Reescrevendo as equações 4.6.10 e 4.6.8., relativas a utilização de sais como traçador:

$$\frac{V_e}{V_o} = \frac{1}{a} \left(1 - \frac{V}{V_o} \right) \dots \dots \dots (4.8.1.)$$

$$\frac{V}{V_o} = \left(\frac{C_o}{C} \right)^a \dots \dots \dots (4.8.2.)$$

As mesmas relações quando se utiliza isótopo como traçador é dada por:

$$\frac{V_e}{V_o} = \frac{A'}{A} \left(1 - \frac{V}{V_o} \right) \dots \dots \dots (4.8.3.)$$

e

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{\delta_L^f - \delta_L}{\delta_L^f - \delta_L^0} \right)^{1/A'} \dots\dots\dots (4.8.4.)$$

Igualando 4.8.1. e 4.8.3., temos que:

$$\frac{1}{a} = \frac{A'}{A}$$

e

$$a = \frac{A}{A'} \dots\dots\dots (4.8.5.)$$

Igualando 4.8.2. e 4.8.4.:

$$\left(\frac{C_0}{C} \right)^a = \left(\frac{\delta_L^f - \delta_L}{\delta_L^f - \delta_L^0} \right)^{1/A'}$$

e

$$\frac{C_0}{C} = \left(\frac{\delta_L^f - \delta_L}{\delta_L^f - \delta_L^0} \right)^{\frac{1}{A' \cdot a}} \dots\dots\dots (4.8.6.)$$

Substituindo 4.8.5. em 4.8.6., tem-se que:

$$\frac{C_0}{C} = \left(\frac{\delta_L^f - \delta_L}{\delta_L^f - \delta_L^0} \right)^{1/A} \dots\dots\dots (4.8.7.)$$

ou

$$\delta_L = \delta_L^f - (\delta_L^f - \delta_L^0) \left(\frac{C_0}{C} \right)^{1/A} \dots\dots\dots (4.8.8.)$$

que é a mesma relação ($\delta_L \times C$) que se obteria se o reservatório não perdesse água por infiltração.

Portanto, quando se ajusta os valores experimentais de δ_L com $\frac{C_o}{C}$ obtém-se a variação de δ_L com $\frac{V}{V_o}$, ou seja, a variação da concentração isotópica com a fração residual de volume quando não há infiltração no intervalo de tempo considerado (equação 4.7.29. ou 4.7.19.):

$$\delta_L = \delta_L^f - (\delta_L^f - \delta_L^o) f^{1/A}$$

Essa função pode ser utilizada para outros reservatórios ou rios e águas subterrâneas da mesma região para se determinar a evaporação relativa entre elas.

A função 4.7.29. pode ser determinada utilizando um tanque de evaporação, ou um reservatório qualquer que, "a priori", se saiba que não há infiltração medindo-se a variação de δ_L com $\frac{V}{V_o}$, mas apresenta a seguinte desvantagem em relação ao método que se propõe aqui:

O tanque de evaporação comporta uma massa de água muito pequena cuja temperatura pode ser diferente da de uma grande massa de água, e o fator de fracionamento é função da temperatura. Quando o líquido balança em seu interior, molha as paredes laterais e essa água evapora sem causar fracionamento na massa líquida (MATSUI, 1975, informações verbais). Por outro lado, quando se utiliza um reservatório muito grande poderia haver alguma fuga de água por infiltração. E, mesmo não havendo infiltração, sendo um reservatório muito grande poderia haver gradientes de concentração horizontal e vertical devido a variação de profundidade em diversas regiões do sistema, podendo a amostra coletada ter uma concentração diferente de concentração média do reservatório para um dado volume.

E, finalmente, a curva de calibração do volume com o nível de água pode não ser correta.

Quando se utiliza o método proposto aqui, em parte os problemas são contornados, pois independe de haver infiltração ou não; e, quando o reservatório não é homogêneo espera-se que se δ_L for maior que a média do reservatório, C também o será, pois a variação de ambos os parâmetros quando não há entrada de água, se deve exclusivamente à evaporação.

É comum encarregar-se um morador nas proximidades do reservatório para fazer-se medidas de nível da água juntamente com a coleta de amostras. O método aqui proposto evita erros de inversão de rótulos e de medida de nível. Por outro lado, se o frasco apresentar algum defeito e houver evaporação após a coleta, apesar do fator de fracionamento ser diferente, se C aumenta, δ_L também aumenta acarretando um erro menor.

O que limita o emprego do processo é a estabilidade do sal dissolvido utilizado como traçador no reservatório e no frasco de coleta de amostras, ou, algum acidente que cause contaminação desse elemento na amostra coletada. Como já foi discutido na revisão bibliográfica, recomenda-se sempre que possível utilizar o Cl^- .

O estabelecimento experimental do parâmetro A permite obter a umidade relativa média no intervalo de medida normalizada à temperatura da superfície líquida, pois, sendo

$$A = \frac{1/(\alpha \cdot \beta) - (1 - h)}{1 - h}$$

então,

$$h = \frac{1 - \frac{1}{\alpha \cdot \beta} + A}{1 + A}$$

Sendo $\alpha \cdot \beta \approx 1$, tem-se que:

$$h \approx \frac{A}{1 + A}$$

A determinação de A para ^{18}O e D permite também obter a relação entre os fatores de fracionamento:

$$\frac{A_{18} + 1}{A_D + 1} = \frac{\alpha_D \cdot \beta_D}{\alpha_{18} \cdot \beta_{18}}$$

4.9. A relação δ_D x δ_{18} para águas meteóricas

Quando se faz $h = 0$ a expressão 4.7.18. cai no caso particular de destilação de Rayleigh. Fazer a umidade relativa igual a zero na dedução dessa expressão equivale a dizer que $V_c = 0$, isto é, não há condensação a partir do vapor atmosférico no reservatório.

Experimentalmente δ_L e f podem ser obtidos nessas condições ($h \approx 0$), por duas maneiras:

- a) Toma-se um sistema com água numa atmosfera com N_2 ou ar atmosférico seco recolhendo imediatamente todo vapor formado a partir do líquido através de um agente congelante, impedindo o retorno do vapor para a fase lí

quida num sistema fechado, como fez *GONFIANTINI (1965)*. Nesse caso o fator de fracionamento é dado por $\alpha \cdot \beta$.

- b) Toma-se um sistema com água e deixa-se o vapor entrar em equilíbrio com o líquido. Remover instantaneamente esse vapor e deixar o vapor entrar novamente em equilíbrio e assim sucessivamente, sem que haja entrada de vapor no sistema. Ou também extraíndo lentamente o vapor em equilíbrio com fase líquida. Nestes dois modos considerados, o fator de fracionamento devido a difusão do líquido para o vapor que é igual ao do vapor para o líquido, se anula, e o fracionamento é dado apenas por α . É interessante notar que a umidade relativa h no interior do sistema é 100% e para efeito matemático $h = 0$, pois não há entrada de vapor no sistema que tenha origem diferente da do líquido em seu interior.

Considerando o caso b, para $\beta = 1$ e $h = 0$ na expressão

4.7.19, resulta:

$$\frac{\delta_L + 1}{\delta_L^0 + 1} = f^{(1/\alpha)} - 1, \text{ onde L se refere a fase líquida.}$$

Fazendo $\frac{1}{\alpha} - 1 = \epsilon$, para o deutério, temos:

$$\frac{\delta_D + 1}{\delta_D^0 + 1} = f^{\epsilon_D} \dots \dots \dots (4.9.1.)$$

e para o oxigênio-18:

$$\frac{\delta_{18} + 1}{\delta_{18}^0 + 1} = f^{\epsilon_{18}} \dots \dots \dots (4.9.2.)$$

Explicitando f de 4.9.2. e substituindo em 4.9.1.

$$\frac{\delta_D + 1}{\delta_D^0 + 1} = \left(\frac{\delta_{18} + 1}{\delta_{18}^0 + 1} \right)^{\frac{\epsilon_D}{\epsilon_{18}}}$$

$$\ln(\delta_D + 1) = \ln \frac{(\delta_D^0 + 1)^{\frac{\epsilon_D}{\epsilon_{18}}}}{\left(\frac{\delta_{18}^0 + 1}{\delta_{18}^0 + 1} \right)^{\frac{\epsilon_D}{\epsilon_{18}}}} + \frac{\epsilon_D}{\epsilon_{18}} \cdot \ln(\delta_{18} + 1)$$

como δ_D e δ_{18} geralmente são bem menores que 10^{-1} em módulo, $\ln(\delta + 1) \approx \delta$ e,

$$\delta_D = \delta_D^0 - \frac{\epsilon_D}{\epsilon_{18}} \cdot \delta_{18}^0 + \frac{\epsilon_D}{\epsilon_{18}} \cdot \delta_{18} \dots \dots \dots (4.9.3.)$$

fazendo

$$\frac{\epsilon_D}{\epsilon_{18}} = b$$

$$\delta_D = \delta_D^0 - b \cdot \delta_{18}^0 + b \cdot \delta_{18}$$

fazendo

$$\delta_D^0 - b \cdot \delta_{18}^0 = a$$

$$\delta_D = a + b \cdot \delta_{18}$$

Portanto, quando se faz a regressão linear entre δ_D e δ_{18} , b reflete os fatores de fracionamento e a a medida do conteúdo isotópico

inicial ($f = 1$) contra um padrão de análise. Assim utilizando-se padrões diferentes para as análises das amostras obter-se-á valores diferentes de \underline{a} , mas os mesmos valores de \underline{b} . Ou, se em dois experimentos utilizar-se água de conteúdo isotópico inicial de ^{18}O e D diferentes mas o mesmo padrão, obter-se-á também o mesmo valor de \underline{b} , mas diferentes valores para \underline{a} . Por outro lado, utilizando-se como padrão de análise uma das amostras do experimento, $a = 0$ e b permanece com o mesmo valor.

Generalizando, nos vários estágios isotérmicos de evaporação e condensação da água, onde o único fator de fracionamento é α , a relação δ_{D} e $\delta_{^{18}\text{O}}$ para o líquido é dada por 4.9.3.

O globo terrestre como um todo, tem um comportamento equivalente ao sistema descrito no item b. Sobre a superfície dos oceanos a umidade relativa é alta e o vapor sobre ela está aproximadamente em equilíbrio com a fase líquida. Posteriormente, esse vapor é removido por movimentos de massa de ar e forma nuvens. Na nuvem a umidade relativa é praticamente 1 e a fase líquida deve estar em equilíbrio com a fase vapor. Portanto, as diversas frações precipitadas deveriam manter, aproximadamente, a relação $\delta_{\text{D}} \times \delta_{^{18}\text{O}}$ dada por 4.9.3.

Utilizando-se dos valores de α_{D} e $\alpha_{^{18}\text{O}}$ dados por MAJOUBE (1971), calculou-se $\epsilon_{\text{D}}^{\text{O}}/100$ e $\epsilon_{^{18}\text{O}}^{\text{O}}/100$ que seriam os valores do conteúdo isotópico do vapor, tomando-se como referência o líquido que lhe deu origem e os valores de $\epsilon_{\text{D}}/\epsilon_{^{18}\text{O}}$ que são a tangente esperada na relação $\delta_{\text{D}} \times \delta_{^{18}\text{O}}$ a várias temperaturas (Tabela 4.1.).

Tabela 4.1. - Valores de α_D e α_{18} no equilíbrio à várias temperaturas segundo MAJOUBE (1971). Valores de $\delta_D(\epsilon_D)$ e $\delta_{18}(\epsilon_{18})$ do vapor, tomando-se como padrão o líquido que lhe deu origem. Razão entre ϵ_D e ϵ_{18} no equilíbrio, e quando se adiciona o fator de fracionamento devido a difusão ($\beta_D = 1,008$ e $\beta_{18} = 1,016$)

t °C	α_D	α_{18}	$\epsilon_D^0/00$	$\epsilon_{18}^0/00$	$\frac{\epsilon_D}{\epsilon_{18}}$	$\frac{1/(\alpha \cdot \beta)_D - 1}{1/(\alpha \cdot \beta)_{18} - 1}$
			$\frac{1}{\alpha_D} - 1$	$\frac{1}{\alpha_{18}} - 1$		
0	1.1123	1.01172	-101	-11.6	8.7	4.0
1	1.1108	1.01161	-100	-11.5	8.7	4.0
2	1.1092	1.01151	-98	-11.4	8.7	3.9
3	1.1077	1.01140	-97	-11.3	8.6	3.9
4	1.1062	1.01130	-96	-11.2	8.6	3.9
5	1.1047	1.01120	-95	-11.1	8.6	3.8
6	1.1033	1.01110	-94	-11.0	8.5	3.8
7	1.1019	1.01100	-92	-10.9	8.5	3.8
8	1.1004	1.01090	-91	-10.8	8.5	3.7
9	1.0991	1.01080	-90	-10.7	8.4	3.7
10	1.0977	1.01070	-89	-10.6	8.4	3.7
11	1.0963	1.01061	-88	-10.5	8.4	3.6
12	1.0950	1.01051	-87	-10.4	8.3	3.6
13	1.0937	1.01042	-86	-10.3	8.3	3.6
14	1.0924	1.01033	-85	-10.2	8.3	3.6
15	1.0911	1.01024	-83	-10.1	8.2	3.5
16	1.0899	1.01015	-82	-10.0	8.2	3.5
17	1.0886	1.01006	-81	-10.0	8.2	3.5
18	1.0874	1.00997	-80	-9.9	8.1	3.4
19	1.0862	1.00988	-79	-9.8	8.1	3.4
20	1.0850	1.00979	-78	-9.7	8.1	3.4
21	1.0839	1.00971	-77	-9.6	8.0	3.4
22	1.0827	1.00962	-76	-9.5	8.0	3.3
23	1.0816	1.00954	-75	-9.4	8.0	3.3
24	1.0805	1.00946	-75	-9.4	8.0	3.3
25	1.0793	1.00937	-73	-9.3	7.9	3.2
26	1.0783	1.00929	-73	-9.2	7.9	3.2
27	1.0772	1.00921	-72	-9.1	7.9	3.2
28	1.0761	1.00913	-71	-9.0	7.8	3.2
29	1.0751	1.00905	-70	-9.0	7.8	3.1
30	1.0740	1.00897	-69	-8.9	7.8	3.1
31	1.0730	1.00890	-68	-8.8	7.7	3.1
32	1.0720	1.00882	-67	-8.7	7.7	3.1
33	1.0710	1.00874	-66	-8.7	7.7	3.0
34	1.0701	1.00867	-66	-8.6	7.6	3.0
35	1.0691	1.00860	-65	-8.5	7.6	3.0
36	1.0681	1.00852	-64	-8.4	7.5	3.0
37	1.0672	1.00845	-63	-8.4	7.5	2.9
38	1.0663	1.00838	-62	-8.3	7.5	2.9
39	1.0654	1.00831	-61	-8.2	7.4	2.9
40	1.0645	1.00823	-61	-8.2	7.4	2.9
41	1.0636	1.00816	-60	-8.1	7.4	2.8
42	1.0627	1.00810	-59	-8.0	7.3	2.8
43	1.0618	1.00803	-58	-8.0	7.3	2.8
44	1.0610	1.00796	-57	-7.9	7.3	2.8
45	1.0601	1.00789	-57	-7.8	7.2	2.7
46	1.0593	1.00782	-56	-7.8	7.2	2.7
47	1.0585	1.00776	-55	-7.7	7.2	2.7
48	1.0577	1.00769	-55	-7.6	7.1	2.7
49	1.0569	1.00763	-54	-7.6	7.1	2.6
50	1.0561	1.00756	-53	-7.5	7.1	2.6

O quadro seguinte contém os valores de temperatura média da superfície dos oceanos e do ar sobre ela, a varias latitudes, segundo *De Martonne* (), citado por *AZEVEDO (1946)*:

Latitude	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Temp. ar (°C)	25.9	25.8	24.2	19.4	13.1	7	0.3
Temp.mar (°C)	26.3	25.5	23.0	19.2	13.9	7.7	1.2

Considerando que a taxa de evaporação é maior a temperaturas maiores, e que a área por unidade de latitude aumenta a medida que se aproxima do equador, a temperatura média na qual o vapor atmosférico é formado está em torno de 25°C. Portanto espera-se que ϵ_D/ϵ_{18} das precipitações estejam em torno de 8, se a temperatura da fase líquida da nuvem fosse também 25°C.

GRAIG (1961) foi quem estabeleceu a equação 4.9.3. e verificou experimentalmente que $\delta_D^0/00 = 8 \cdot \delta_{18}^0/00 + 10$, para águas de origem meteórica. Como o padrão utilizado é uma média das águas oceânicas, era de se esperar que o coeficiente linear dessa reta fosse próximo de zero, se o processo de condensação e precipitação ocorresse à temperatura de evaporação.

Os desvios desses parâmetros foram largamente discutidos em *DALL'OLIO (1976)*, onde apresenta uma interpretação geral da reta meteórica.

4.10. Unidades utilizadas e métodos analíticos para determinação do conteúdo de ^{18}O e D

As concentrações de ^{18}O e D na água são expressas em relação a um padrão definido por *CRAIG (1961a)* que é utilizado internacionalmente, denominado SMOW (Standard Mean Ocean Water).

Assim, para o oxigênio-18 tem-se:

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

e para deutério tem-se:

$$\delta_{\text{D}}(\text{‰}) = \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{amostra}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}} \times 10^3$$

Como se nota, os valores de $\delta(\text{‰})$ tanto para o oxigênio-18 como para o deutério, poderão assumir valores positivos bem como negativos, dependendo do seu conteúdo isotópico em relação ao padrão.

Os dados de ^{18}O foram obtidos com um espectrômetro de massa Varian-Mat modelo MAT-230, sendo as amostras preparadas segundo o método de *EPSTEIN e MAYEDA (1953)* e o método de análise é semelhante ao descrito por *McKINNEY et alii (1950)*.

Os dados de D foram obtidos com um espectrômetro de massa Varian-Mat modelo GD-150, sendo as amostras preparadas e analisadas segundo as técnicas descritas por *FRIEDMAN (1953)* e *MATSUI et alii (1971)*. Os

erros dessas medidas são de $0,2^0/00$ para δ_{18} e de $2,0^0/00$ para δ_D .

4.11. Método de determinação da concentração de Cl^-

O cloreto foi determinado colorimetricamente em sistema de de injeção em fluxo contínuo. Este sistema baseia-se em *RUZICKA e HANSEN (1975)* e tem sido desenvolvido principalmente nos laboratórios do CENA e na Universidade Técnica da Dinamarca.

Consiste o processo, na injeção da amostra contendo o ion cloreto, em fluxo contínuo de solução de $Fe(NO_3)_3$ e $HgCNS$ provocando a formação de um composto colorido cuja absorbância, proporcional à concentração, é medida em célula de fluxo contínuo.

Este sistema foi descrito por *RUZICKA et alii (1976)* e sua escolha deveu-se ao pequeno volume de amostra exigido (menos de 1 mL) e a grande rapidez, sem haver perda de sensibilidade e precisão, em relação aos métodos clássicos de introdução de amostra em colorímetros.

O coeficiente de variação médio obtido na faixa de concentração da água do açude foi de 2%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

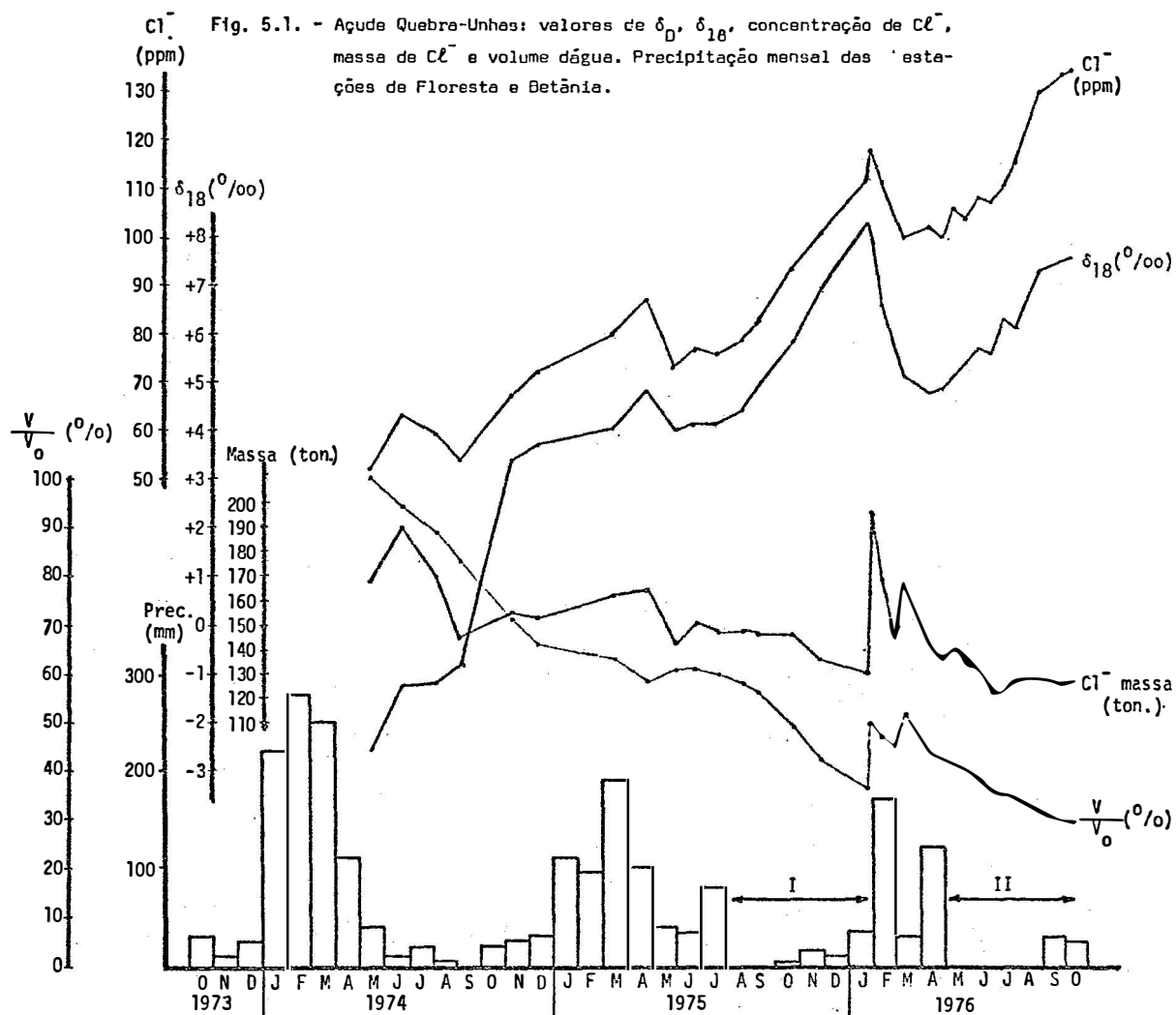
Os dados obtidos estão presentes na tabela 5.1. Nela se encontram os valores de δ_D , δ_{18} e Cl^- medidos na água do reservatório, o volume d'água e a fração de água do reservatório em relação à sua capacidade máxima, nas várias épocas de amostragem. As precipitações mensais referem-se à média entre os valores medidos nas estações de Betânia e Floresta, no período correspondente às amostragens.

Como se verifica na tabela 5.1., na primeira amostragem (14/05/74), o reservatório estava totalmente cheio ($V_{max} = 3,2 \cdot 10^6 m^3$). Nessa ocasião o reservatório estava sangrando através de seu vertedor de superfície, com uma vazão pequena, quase interrompendo o seu fluxo. Após a primeira amostragem até a última (12/10/76), o açude não tornou a transbordar.

A fig. 5.1. dá uma visão geral dos dados obtidos com o tempo. Os períodos assinalados por I e II na figura, referem-se aos períodos nos quais a precipitação foi praticamente nula e não se detectaram entradas de água no reservatório. Plotou-se também nessa figura a massa de cloro dissolvida, obtida pelo produto do volume d'água pela concentra-

Tabela 5.1. - Açude Quebrã-Unhas: valores de δ_D , δ_{18} , concentração de clo_ ro e volume d'água nas épocas de amostragem. Precipitação mensal, média das estações de Betânia e Floresta.

Data	δ_D	δ_{18}	Cl ⁻ ppm	V 10 ⁶ m ³	V/V _{max} %	Prec. mm maio/74-dezembro/76
15/05/74	-17	-2.6	52	3.22	100	maio-42
24/06/74	- 3	-1.2	63	3.02	93.8	jun-7, jul-20
07/08/74	- 5	-1.2	59	2.87	89.1	ago-5
08/09/74	- 5	-0.8	54	2.66	82.6	set-0, out-18
10/11/74	+10	+3.3	67	2.30	71.4	nov-24
16/12/74	+13	+3.7	72	2.13	66.1	dez.-31, jan-110, fev-94
16/03/74	+17	+4.0	80	2.02	62.7	mar-18,8
24/04/75	+19	+4.8	87	1.88	58.4	abr-102
30/05/75	+16	+4.0	73	1.95	60.6	mai-34
27/06/75	+19	+4.1	77	1.95	60.6	jun-34
28/07/75	+21	+4.1	76	1.93	59.9	jul-78
24/08/75	+22	+4.4	79	1.87	58.1	ago-2
12/09/75	+24	+4.9	82	1.80	55.9	set-0
22/10/75	+25	+5.8	93	1.57	48.8	out-3
27/11/75	+35	+6.9	101	1.35	41.9	nov-15, dez-12
26/01/76	+37	+8.3	112	1.16	36.0	
30/01/76	+34	+7.8	118	1.61	50.0	jan-37
15/02/76	+25	+6.7	111	1.51	46.9	
28/02/76	+34	+5.7	101	1.44	44.7	fev-170
10/03/76	-	+5.1	100	1.68	52.2	mar-30
15/04/76	+25	+4.8	102	1.38	42.9	
30/04/76	+20	+4.9	100	1.36	42.2	abr-121
15/05/76	+21	+5.2	106	1.33	41.3	
30/05/76	+29	+5.4	104	1.38	39.8	mai-1
15/06/76	+28	+5.7	108	1.23	38.2	
30/06/76	+29	+5.6	107	1.14	35.4	jun-2
15/07/76	+29	+6.3	110	1.12	34.8	
30/07/76	+32	+6.1	115	1.11	34.5	jul-1
30/08/76	+38	+7.3	130	0.99	30.7	ago-2
30/09/76	+33	+7.5	133	0.95	29.5	set-29
12/10/76	+37	+7.6	134	0.95	29.5	out-23



ção de cloreto dissolvida.

Como se nota na fig. 5.1., as concentrações de ^{18}O e Cl^- são sempre crescentes com a redução de volume, indicando que o principal mecanismo de perda d'água no reservatório é a evaporação, e que esses traçadores são sensíveis para o estudo do balanço de água desse açude.

Porém, se não houvesse perdas de água por infiltração, era de se esperar que nos períodos designados por I e II, a massa de cloro dissolvida permanecesse constante e não sofresse uma diminuição, como se pode observar na fig. 5.1. Além do mais, já que durante todo o período de estudo o açude não chegou a transbordar, esperava-se também que a massa de Cl^- aumentasse bastante desde a primeira (14/05/74) até a última amostragem (12/10/76), com os sais de cloro carregados até o reservatório com as sucessivas recargas, o que não foi constatado como se observa na mesma figura, indicando que o reservatório perde água por infiltração.

Poder-se-iam justificar esses resultados argumentando que houve alteração da curva de calibração do reservatório (fig. 4.1.) devido a um assorimento significativo, já que o cálculo da massa de cloro dissolvida é baseada no volume d'água determinado por essa curva. Mas, se isso ocorresse numa ordem de grandeza significativa frente ao volume do açude, a utilização da fig. 4.1. daria como resultado um aumento irreal na massa de Cl^- do reservatório com a redução de volume frente a massa verdadeira. Portanto, numa análise geral há boas razões para se admitir fuga de água no sistema em estudo.

5.1. Cálculo da evaporação e infiltração utilizando ^{18}O

A utilização prática do método descrito no ítem 4.7. tem várias opções, sendo que a equação 4.7.19. refere-se a um sistema fechado que perde água apenas por evaporação e a equação 4.7.30. havendo evaporação juntamente com infiltração. Quando a equação 4.7.19. subestima a massa de água perdida por um reservatório com $V_{in} = 0$, isso indica que há perdas de água por fluxo superficial ou subterrâneo e a equação 4.7.30. será utilizada para separar os termos de perdas. A determinação dos parâmetros A e δ_L^f implica em se conhecer a umidade relativa da região corrigida à temperatura da superfície líquida do reservatório, os fatores de fracionamento α e β e a composição isotópica do vapor atmosférico (δ_a). Para contornar essa dificuldade, procurou-se estabelecer uma curva de calibração na região através do estudo da variação isotópica da água de um tanque classe A, evaporando em condições semelhantes às do lago. A equação obtida foi a seguinte (fig. 5.2.):

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{\delta_L - 12.5}{\delta_L^0 - 12.5} \right)^{1/1.93} \dots\dots\dots (5.1.)$$

Sendo portanto os coeficientes procurados experimentalmente:

$$A = 1.93 \quad \text{e} \quad \delta_L^f = 12.5^0/00$$

Durante o intervalo de amostragem (14/05/74) a (12/10/76) escolheu-se dois períodos nos quais a precipitação foi praticamente nula

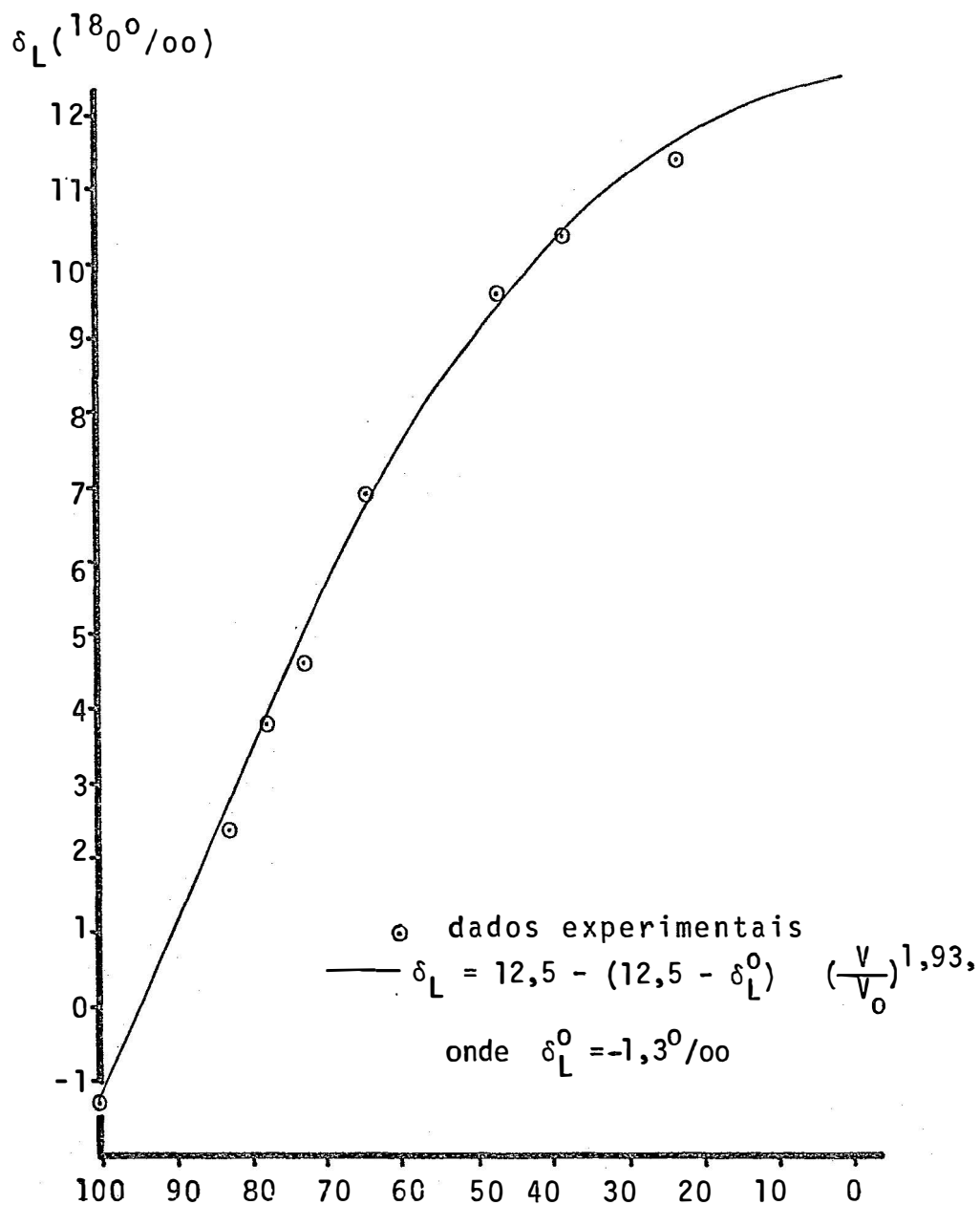


Fig. 5.2. - Experimento de evaporação utilizando tanque classe A. Função ajustada aos dados experimentais.

e não se detectou entradas superficiais de água no reservatório. Os períodos escolhidos foram designados por I: 28/07/75 a 26/01/76 II:30/04/76 a 12/10/76 (fig. 5.1.). Utilizando a equação 5.1. e os dados experimentais de δ_L^0 para os períodos verificou-se que em ambos os casos as perdas de água eram menores comparadas com os dados obtidos através da cota do nível d'água e da fig. 4.1. Utilizando os valores de δ_L medidos e os correspondentes valores de V obtidos através da fig. 4.1. para cada período fez-se a regressão linear entre $\ln(\frac{V}{V_0})$ e $\ln(12,5 - \delta_L)$ sendo o valor da tangente o parâmetro A' procurado.

Assim para o período I obteve-se (fig. 5.3.):

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{12,5 - \delta_L}{12,5 - \delta_L^0} \right)^{1/1,30} \text{ com } \hat{r} = 99,2\%$$

$\frac{A'}{A} = \frac{1,30 \pm .08}{1,93} = .67 \pm .04$, isto é, 67% das perdas totais deve-se a evaporação e 33% devido a infiltração, com uma vazão média de (16 ± 2) ℓ/s . A evaporação média estimada nesse período foi de 4,8mm/dia.

Para o período II obteve-se (fig. 5.4.):

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{12,5 - \delta_L}{12,5 - \delta_L^0} \right)^{1/1,18} \text{ com } \hat{r} = 96,8\%$$

$\frac{A'}{A} = \frac{1,18 \pm .10}{1,93} = .61 \pm .05$ sendo portanto 61% das perdas totais devido a evaporação de 39% devido a infiltração, com uma vazão de infil-

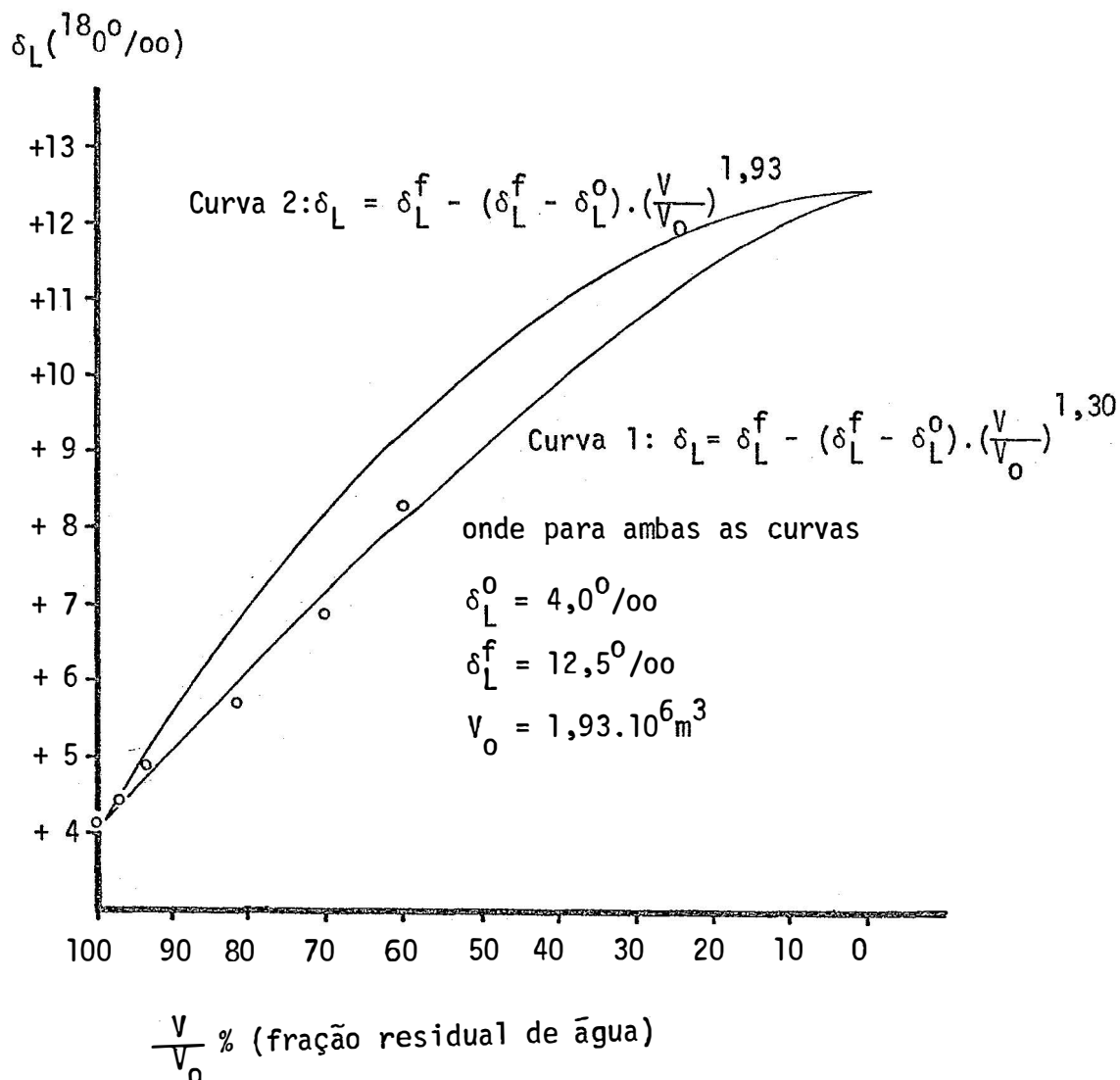


Fig. 5.3. Açude Quebra-Unhas - dados experimentais obtidos no período I (28/07/75 a 26/01/76).

Curva 1:- função ajustada aos dados experimentais

Curva 2:- comportamento esperado se não houvesse infiltração, de acordo com o experimento utilizando tanque de evaporação classe A (fig. 5.2.)

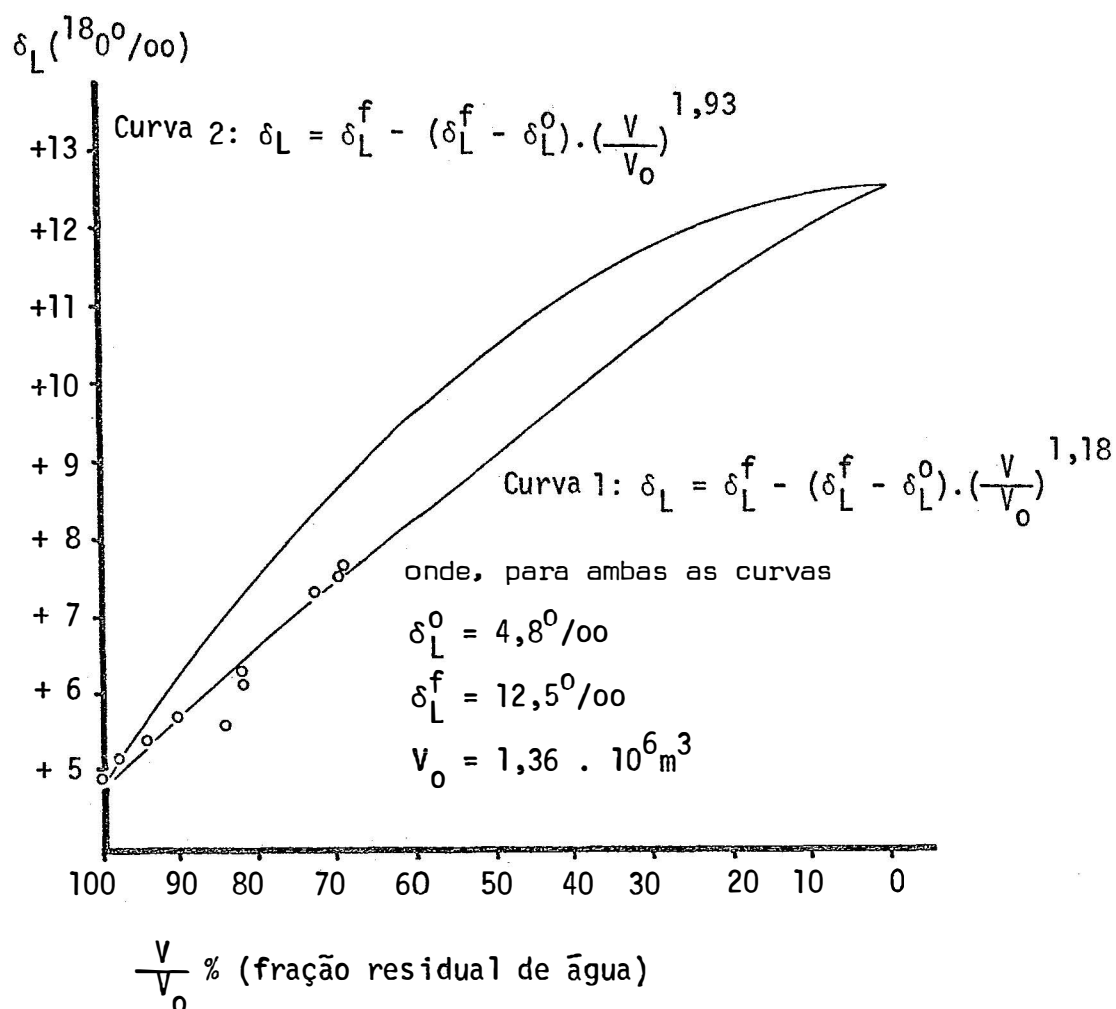


Fig. 5.4. - Açude Quebra-Unhas - período II (30/04/76 a 12/10/76)

Curva 1:- função ajustada aos dados experimentais

Curva 2:- comportamento esperado se não houvesse infiltração, de acordo com o experimento utilizando tanque de evaporação classe A (fig. 5.2.).

tração igual a $11,4 \pm 1,5 \text{ l/s}$. A taxa de evaporação estimada nesse período foi de $3,16 \text{ mm/dia}$.

5.2. Cálculo da evaporação e infiltração utilizando Cl^-

Em resumo, o método descrito no ítem 4.6.3. consiste na de terminação da variação da concentração de Cl^- com o volume d'água do reser vatório segundo a função $\frac{V}{V_0} = \left(\frac{C_0}{C}\right)^a$, nos períodos durante os quais não houve entradas de água no reservatório. O parâmetro a é determinado fazendo-se a regressão linear entre $\ln(V \text{ ou } \frac{V}{V_0})$ e $\ln(\frac{1}{C})$, sendo a ten gente igual a $1/a$ quando se considera $\ln \frac{V}{V_0}$ a variável independente.

Utilizando esse processo para os períodos em que não houve entradas de água tem-se:

Período I - 28/07/75 a 26/01/76 (fig. 5.5.):

$$\frac{C_0}{C} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{0,75 \pm .04}$$

Portanto, $\frac{1}{a} = 0,75$, isto é, 75% das perdas de água nesse período se deve a evaporação e 25% à infiltração, com uma taxa média de evaporação de $5,4 \text{ mm/dia}$ e de infiltração de $12,2 \pm 2 \text{ l/s}$.

Período II - 30/04/76 a 12/10/76 (fig. 5.6.):

$$\frac{C_0}{C} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{0,77 \pm .08}$$

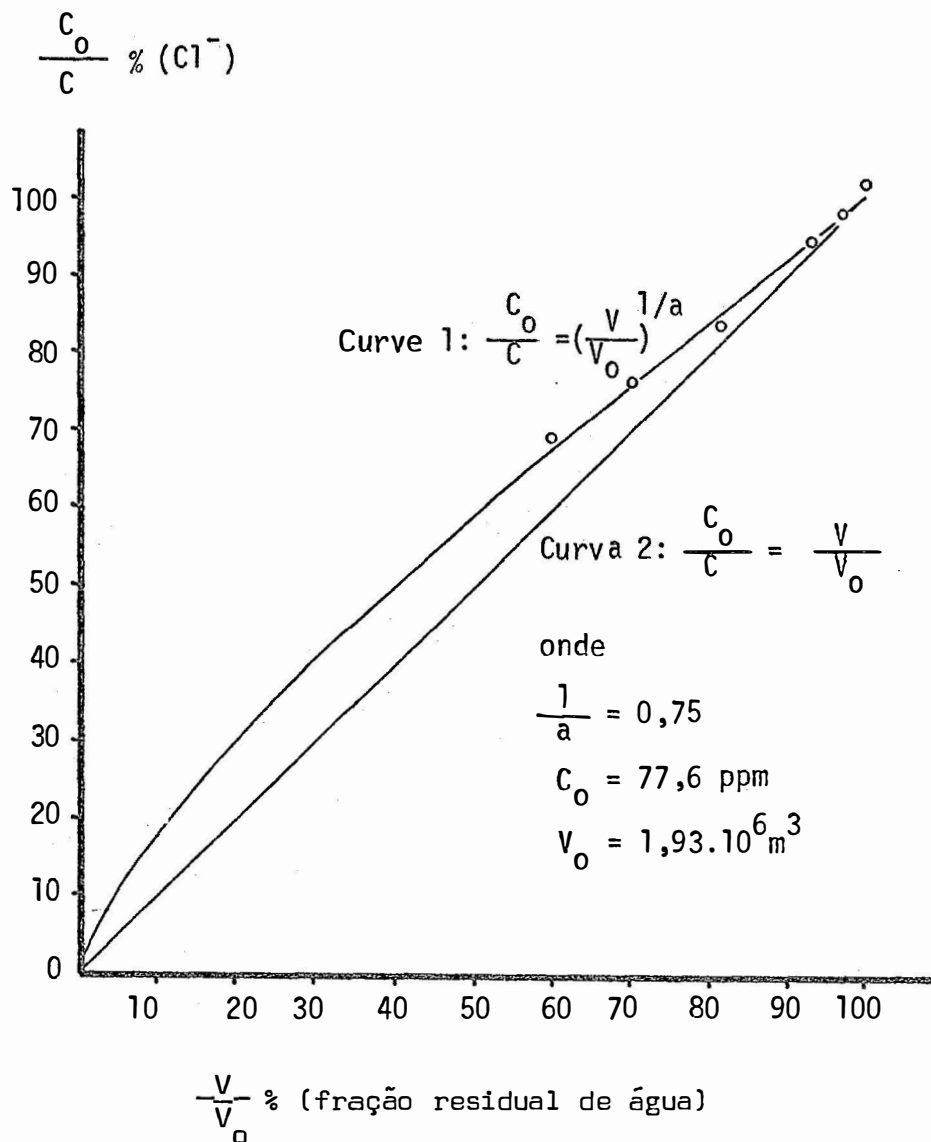


Fig. 5.5. - Açude Quebra-Unhas - período I (28/07/75 a 26/01/76)
 Curva 1:- função ajustada aos dados experimentais
 Curva 2:- comportamento esperado se não ocorresse in filtração.

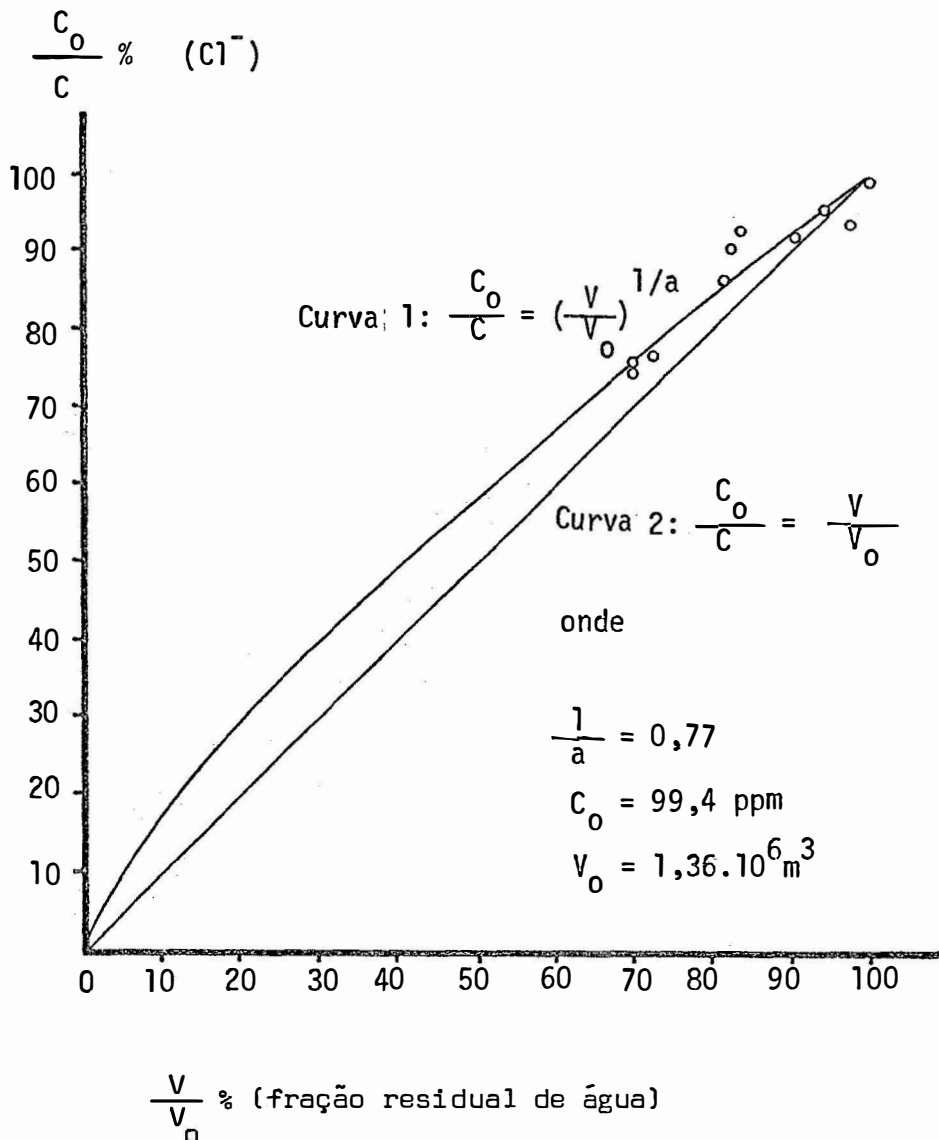


Fig. 5.6. - Açude Quebra-Unhas - período II - 30/04/76 a 12/10/76)
 Curva 1:- função ajustada aos dados experimentais
 Curva 2:- comportamento esperado se não ocorresse infiltração

Portanto, $\frac{1}{a} = 0,77$. Logo, segundo o modelo, 77% das perdas nesse período é devido a evaporação e 23% à infiltração. A taxa média de evaporação estimada é de 4,0 mm/dia e a de infiltração de $6,7 \pm 2,3$ l/s.

5.3. Balanço de Cl^-

O balanço de Cl^- foi feito em todo o período estudado (14/05/74 a 12/10/76).

Para se calcular a perda de Cl^- por infiltração estabeleceu-se uma fuga constante de 13,7 l/s. de água (valor médio de infiltração obtido através de ^{18}O), e fez-se a somatória das massas de cloro perdida entre duas amostragens consecutivas segundo a fórmula:

$$M_{out} = Q \sum_1^n \left(\overline{Cl}_n \cdot \Delta t_n \right)$$

onde Q é a taxa de infiltração (13,7 l/s.).

n é o número de intervalos entre duas amostragens consecutivas

\overline{Cl}_n é a média aritmética entre duas medidas de concentração de Cl^- consecutivas

Δt_n é o intervalo de tempo entre duas amostragens consecutivas.

Empregando-se essa fórmula e os dados da tabela 5.1. obtve-se $M_{out} = 90$ ton.

No início da amostragem (14/05/74) a massa de Cl^- do reservatório era de 167 ton e no fim (13/10/76) de 134 ton, havendo uma di-

minuição de 40 ton.

Calculando-se por diferença a massa de Cl^- ganha pelo reservatório tem-se:

$$\Delta M = \Delta M_{in} - \Delta M_{out}$$

$$-40 = \Delta M_{in} - 90$$

$$\Delta M_{in} = 50 \text{ ton}$$

Admitindo-se que essas 50 toneladas de Cl^- tenham origem na água de chuva, é possível estimar qual seria sua concentração: a precipitação total no período foi de 1,059 m e a área da bacia hidrográfica é de $64,059 \cdot 10^6 \text{ m}^2$, dando um volume de $67,86 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ de água. Logo a concentração de cloro seria: $\frac{50 \cdot 10^6}{67,86 \cdot 10^6} = 0,7 \text{ ppm}$, enquanto que medidas diretas de Cl^- em águas de chuva da região estão em torno de 1 ppm. Utilizando-se o valor de infiltração obtido usando-se o Cl^- como traçador, a estimativa da concentração de Cl^- seria de 0,3 ppm.

A quantidade de cloro precipitada por unidade de área e tempo na bacia hidrográfica seria de:

$$\frac{50 \cdot 10^3}{2,42 \cdot 6408} = 3,2 \text{ kg/ha/ano}$$

Comparando-se os dados obtidos com os da literatura, segundo *BUCKMAN e BRADY (1968, pag.514)* é de se esperar uma precipitação média de 20 kg/ha/ano de cloro e um mínimo de 10 kg, variando com a distân-

cia do local à costa.

Segundo citações de *HUTCHINEON (1957)* o conteúdo médio de Cl^- na água de chuva estimado por vários autores está em torno de 0,3 ppm (*Collins e Williams, 1933*) e 3 ppm (*Riffenburg, 1925*), sendo que o valor menor provavelmente é melhor, já que pode haver contaminações na coleta. *Drischel (1940)* levando em conta a variação do cloro com a distância à costa apresenta o intervalo de concentração esperado na água de chuva:

Distância km	Cl^- ppm
<0,1	70 - 700
1 - 2	15 - 30
5 - 10	6 - 13
50	4 - 9
100	3 - 5
500	1 - 2
1000	0,5 - 1,5
2000	<0,3

Conway (1942) citado também por *HUTCHINEON (1957)*, examinando mapas de isocloro de águas superficiais com a distância à costa para o nordeste dos Estados Unidos, a partir de considerações teóricas, deduziu a seguinte equação da concentração de Cl^- em ppm da água de chuva, com a distância (x) em quilômetros:

$$Cl^- = 5,7 e^{-0,037x} + 0,55e^{-0,002x}$$

Considerando que o local do reservatório estudado está a

uma distância de cerca de 300 km da costa marítima, os resultados obtidos estão dentro de uma ordem de grandeza esperada.

A origem do cloro nas águas da região em estudo e sua fonte tem sido discutida por diversos autores (*REBOUÇAS, 1973 e SALATI et alii, 1974*). Em resumo admitem-se três hipóteses:

- a) devido uma ingressão marinha;
- b) origem marinha, porém carregado pela chuva;
- c) devido a decomposição de rochas.

Analisando essas hipóteses, os solos da região acentam-se diretamente num embasamento cristalino e o cloro não participa da composição química das rochas (*SCHOFF, 1972*), o que contradiz a hipótese c.

Segundo *DEMATTE* (1976, informações verbais), o nordeste brasileiro tem passado de um clima úmido para um clima semi-árido, sendo que a presença de minerais de grade 1:1 no solo é uma das evidências. *SALATI et alii* (1974) verificaram que as águas armazenadas nas falhas geológicas da região do cristalino no nordeste brasileiro são relativamente jovens. Então, segundo essas informações é de se esperar que os ions dominantes nas águas da região não sejam os remanescentes de uma ingressão marinha. Porém o cloro é o ion mais abundante nas águas da região do vale do Pajeú, e particularmente para a subbacia onde se localiza o açude, participa com cerca de 50% do total de ions presentes nas águas superficiais (*LEAL, 1975*).

Os dados obtidos neste trabalho demonstram ser razoável admitir que uma das fontes de salinização das águas da região seria o sal

carreado pela chuva já que a ocorrência de Cl^- em pequena concentração na água de chuva é suficiente para explicar a massa de cloro acumulada no açude.

5.4. Comparação das concentrações relativas dos ions mais abundantes das rochas, da água do mar e da chuva com as da água do açude

Segundo *SALATI et alii (1971)*, enquanto *Barbosa da Cruz e Mello (1968)* questionam a hipótese de que a salinização no nordeste do Brasil seja devido a uma ingressão marinha, *Friedman (1969)* aventa a hipótese de que os sais seriam de origem marinha, porém carreados pela chuva e concentrados por processos consecutivos de precipitação e evaporação da água.

SCHOFF (1972), a partir de um estudo na bacia cristalina do alto Paraíba sugere que a água subterrânea contém algum resíduo de água do mar, introduzida durante uma ingressão marinha ocorrida no Cretáceo Superior. E, que essas águas têm sofrido uma contínua diluição e refluxo para fora do sistema com a água de chuva.

REBOUÇAS (1973) reavalia as premissas em que *SCHOFF (1972)* se baseou. Primeiramente, comparando as propriedades hidroquímicas das rochas cristalinas da região com às de outras partes do globo confirmou a impossibilidade da ocorrência de Cl^- e Na^+ na região ser devido a uma decomposição litológica local. E, através de uma série de argumentos, entre os quais a presença de água de origem meteórica a 1300 m (*Daniel et alii, 1972*), aquele autor contradiz *SCHOFF (1972)*, defendendo a origem meteóri-

ca dos sais.

Segundo *HUTCHINEON (1957)*, entre outros autores, a concentração de sais da água de chuva diminui da costa para o continente, porém a proporção relativa dos elementos de uma maneira geral se mantém. *REBOUÇAS (1973)* mediu a concentração da água de chuva para três locais distintos obtendo valores concordantes com a literatura.

No presente trabalho comparam-se as concentrações relativas de ions da água do açude em estudo, com as do mar e chuva obtidas por outros autores.

A tabela 5.2. apresenta as concentrações de Cl , Na, Mg, Ca e K do açude Quebra-Unhas, média das amostras coletadas em 14/05/74 e 26/01/76.

Tabela 5.2. - Concentração de Cl , Na, Mg, Ca e K nas águas do açude Quebra-Unhas (média de 14/05/74 e 26/01/76)

ppm				
Cl	Na	Mg	Ca	K
82	65	13	27	8

A tabela 5.3. apresenta as proporções (Na; Mg; Ca; K) / Cl em peso. Escolheu-se primeiramente o Cl^- como referência porque ele é o elemento mais abundante na água do mar não participando em termos médios

Tabela 5.3. - Comparação das razões (Na, Mg, Ca, K)/Cl da água do açude Quebra-Unhas com as do mar e a água de chuva

Origem	Distância da Costa em km	Na/Cl	Mg/Cl	Ca/Cl	K/Cl
Mar	-	.56	.07	.02	.02
Açude	300	.79	.16	.33	.10
Chuva (REBOUÇAS, 1973)	120	.24	.05	.22	.06
	340	.27	.04	.30	.11
	600	.44	.11	.41	.13

da composição de rochas, e, como consequência, qualquer aumento daquelas relações, entre outras causas, pode ser atribuído a uma participação litológica local ou a aerossóis de origem continental. Com efeito, quando se compara a água do mar com a do açude verifica-se que as relações X/Cl são maiores para o açude, porém, para a água de chuva verifica-se uma diminuição da relação Na/Cl.

RIBEIRO FILHO (1975) também estudou a presença desses ions em centenas de amostras de águas de chuvas na Bahia, com exceção do clo-ro. Correlacionou esses elementos com a distância da costa, com a precipitação pluviométrica, com a direção dos ventos e época do ano, em termos de concentrações e razões (Mg, Ca, K)/Na.

A tabela 5.4. compara as razões (Mg, Ca, K)/Na obtidas para o açude com a média de rochas (adaptado de *Pettijohn 1948*, citado por

WEAST 1976), água do mar (Sverdrup, 1942) e água de chuva (REBOUÇAS 1973 e RIBEIRO FILHO 1975). Enquanto as amostras de REBOUÇAS (1973) foram coletadas numa latitude próxima do açude, as de RIBEIRO FILHO (1975) cerca de 500 km ao Sul.

Tabela 5.4 - Relações (Cl, Mg, Ca, K)/Na em rochas (Pettijohn, 1948) na água do mar (Sverdrup et alii, 1942), no açude, em chuvas

Material	Distância da costa (Km)	Cl/Na	Razões em peso		
			Mg/Na	Ca/Na	K/Na
Rochas cristalinas	-	0.00	0.74	1.27	0.91
argila xistosa	-	0.00	1.53	2.31	2.80
arenito	-	0.00	2.12	11.91	3.30
calcáreo	-	0.00	119.00	760.8	6.75
Rochas sedimentares	-	0.00	1.90	5.01	2.82
Água do mar	0	1.8	0.12	0.04	0.04
Água do açude Quebra-Unhas	300	1.26	0.20	0.42	0.12
	<10*	-	0.12	0.15	0.12
	≈50*	-	0.13	0.19	0.14
	110*	-	0.23	0.65	0.47
	120**	4.10	0.21	0.90	0.24
	150*	-	0.17	0.35	0.17
Em chuvas	170*	-	0.19	0.54	0.31
	290*	-	0.20	0.57	0.41
	300*	-	0.26	1.62	0.30
	340**	3.73	0.14	1.12	0.39
	600**	2.25	0.25	0.93	0.30

* Dados analíticos de REBOUÇAS (1973)

** Dados analíticos de RIBEIRO FILHO (1975)

Como se observa na tabela 5.4., as razões X/Na na água de chuva se apresentam maiores que a do mar, com exceção da Mg/Na próximo à costa, indicando uma contribuição de sais através de aerossóis continentais. A água do açude apresenta relações próximas às encontradas nas estações pluviométricas mais afastadas da costa, com exceção das Cl/Na e K/Na que são mais próximas das relações da água do mar.

Portanto, quando se considera a bacia hidrográfica do açude em estudo um grande coletor de água de chuva, cujos sais se concentram por precipitações e evaporações sucessivas, a água do reservatório representa razoavelmente bem as proporções relativas de ions da água do mar, considerando as alterações químicas que possam ocorrer devido a instabilidade e contribuição litológica local (é interessante lembrar que a bacia hidrográfica é pequena e está acentada num embasamento cristalino).

Quando se estuda a salinização de uma dada região devido a sais precipitados via atmosfera faz-se necessário verificar se os aerossóis continentais têm uma participação efetiva nesse fenômeno. Considerando que eles contribuem, impõe-se considerar que as partículas de poeira arrastadas pelo vento de uma região a outra, dessalinizam a primeira e salinizam a segunda, o que não é bem verdade. Se as partículas que caem numa dada região possuem uma porcentagem de saturação das cargas por cations e anions menor que a do solo em que se depositam, elas estarão dessalinizando. Além do mais pode-se considerar que os aerossóis continentais depositados pelo vento ou precipitados pela água de chuva sejam de uma maneira aproximada, o retorno das mesmas colocadas na atmosfera pela ação dos ventos, e portanto, um componente nulo do balanço de sais via at-

atmosfera.

Quando se deixa um recipiente permanentemente aberto para coletar chuva, não se medem os sais que deixam a região pela ação dos ventos, somente os que são depositados, superestimando o ganho. Além do mais, pouco antes de se iniciar uma chuva os fenômenos de turbulência são incrementados ao nível da superfície do solo, depositando poeira do próprio local no coletor. Portanto é de se esperar amostragens mais representativas e proporções relativas dos ions mais próximas às do mar se o coletor de chuva for aberto somente após a chuva molhar a superfície do solo e haver uma lavagem dos aerossóis em suspensão na atmosfera.

5.5. A relação $\delta_D \times \delta_{18}$ da água do açude Quebra-Unhas

CRAIG (1961), analisando águas de chuva e superficiais que praticamente não sofreram evaporação verificou que o conteúdo de ^{18}O e D em termos de δ°/oo em relação ao SMOW estão correlacionados segundo a função:

$$\delta_D = 8 \cdot \delta_{18} + 10$$

Os coeficientes dessa equação têm sido verificados de uma maneira geral em todo o globo, e por essa razão recebeu a denominação de reta meteórica. Para a região em estudo *SALATI et alii (1974)* encontrou a seguinte relação para águas de precipitação:

$$\delta_D = (8.2 \pm 0.8) \delta_{18} + (10 \pm 2)$$

Águas evaporadas geralmente apresentam-se com um coeficiente angular menor, sendo possível identificar massas de águas superficiais e subterrâneas previamente evaporadas. No estudo do açude Santo Antonio de Russas *SANTIAGO et alii* (1975) obtiveram um coeficiente angular igual 5 e, no presente estudo 4.7 (fig. 5.7.).

Extrapolando-se o valor do conteúdo isotópico médio da água de precipitação (cruzamento das retas da fig. 5.7.) encontra-se um valor de $\delta_{18} = -3,5^{\circ}/\text{oo}$. O valor médio encontrado em águas de chuva no período em estudo fornece um valor de $\delta_{18} = -2,9^{\circ}/\text{oo}$. Essa informação é útil quando se compara com o conteúdo isotópico de águas de poços da mesma região para determinar se houve evaporação prévia da água antes de penetrar no aquífero subterrâneo.

5.6. A relação $\delta_{18} \times \text{Cl}^-$ da água do açude Quebra-Unhas

A estimativa das perdas de água por infiltração esperada para um dado período segundo o método proposto, é para ser a mesma independente do traçador utilizado. Porém, como se observa na tabela 5.5., para um mesmo período, a estimativa utilizando Cl^- é menor que a utilizando ^{18}O . Essa discrepância pode ser explicada em parte pela não homogeneidade dos traçadores, dificultando a determinação da concentração média. Porém, a menor taxa de infiltração obtida no período II está de acordo com o esperado, pois o volume inicial nesse período era menor.

Enquanto os dados experimentais de δ_{18} apresentam-se com um erro relativo menor do que os dados de concentração de Cl^- , sua utili-

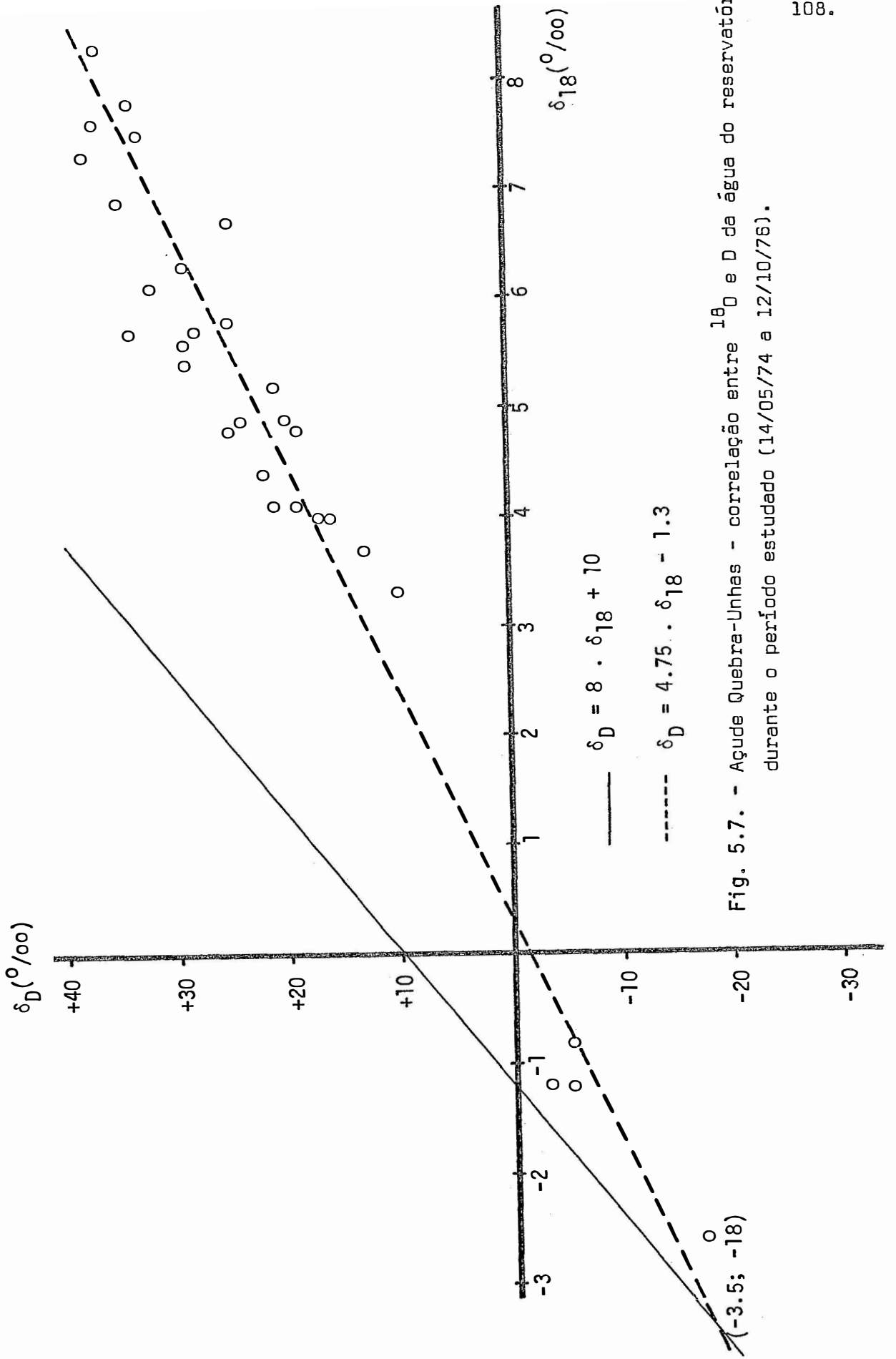


Fig. 5.7. - Agude Quebra-Unhas - correlação entre δ_{18} e δ_D da água do reservatório durante o período estudado (14/05/74 a 12/10/76).

Tabela 5.5. - Valores de infiltração obtidos utilizando ^{18}O e Cl^-

Traçador	Período I	Período II
^{18}O	$(16 \pm 2)\text{l/s.}$	$(11 \pm 1,5)\text{l/s.}$
Cl^-	$(12 \pm 2)\text{l/s.}$	$(6,7 \pm 2,3)\text{l/s.}$

zação prática no presente trabalho está baseada na validade dos parâmetros da equação 5.1. (ou 4.7.29.), determinados como sendo $A = 1,93$ e $\delta_L^f = 12,5\text{‰}$, para todo o período de amostragem.

Partindo da hipótese de que a estimativa utilizando cloro seja correta, é possível determinar qual deveria ser o valor A utilizado para que se obtivessem as estimativas de perdas por evaporação e infiltração utilizando ^{18}O , iguais às estimativas utilizando-se Cl^- (mantendo-se $\delta_L^f = 12,5\text{‰}$):

Pela equação 4.8.5. tem-se que:

$$\frac{A'}{A} = \frac{1}{a}$$

Para o período I obtiveram-se os seguintes valores:

$$A' = 1.30 \pm .08 \quad \text{e} \quad \frac{1}{a} = .75 \pm .04$$

$$A = 1.73 \pm .14$$

Para o período II obtiveram-se os seguintes valores:

$$A' = 1.18 \pm .10 \quad \text{e} \quad \frac{1}{a} = .77 \pm .08$$

$$A = 1.53 \pm .21$$

Esses valores podem ser obtidos de uma maneira mais direta, simplesmente fazendo-se a regressão linear entre $\ln(12,5 - \delta_{18})$ e $\ln(\frac{1}{C})$, independente do conhecimento do volume d'água na data da coleta. O coeficiente angular é o parâmetro A procurado. Procedendo-se dessa maneira obtiveram-se valores bem próximos aos anteriores, como era de se esperar:

período I (28/07/75 a 26/01/76) — $A = 1.70 \pm .18$; $\hat{r} = 97.9\%$

período II (30/04/76 a 12/10/76) — $A = 1.48 \pm .09$; $\hat{r} = 98.4\%$

período III (14/05/74 a 26/01/76) — $A = 1.55 \pm .10$; $\hat{r} = 97.0\%$

Fez-se também esse cálculo para o período designado por III pois, ele é correspondente à maior variação encontrada em ^{18}O , Cl^- e volume d'água. Porém, ocorreu precipitação na região durante esse período e esse cálculo só é válido se a entrada de água for nula. Por outro lado, o volume d'água, de uma maneira geral, foi sempre decrescente com o tempo, podendo a recarga ser desprezível frente ao volume d'água do reservatório (vide fig. 5.1.).

A fig. 5.8. apresenta a variação de δ_{18} com o inverso da concentração de Cl^- para os três períodos considerados. No período III, que inclusive engloba o I, há uma baixa correlação entre as variáveis consideradas para os primeiros pontos experimentais. Porém, acredita-se que isso se deve mais a problemas ocorridos no início (2.^a e 3.^a amostragem), para se estabelecer uma técnica correta de coleta, do que a entrada de

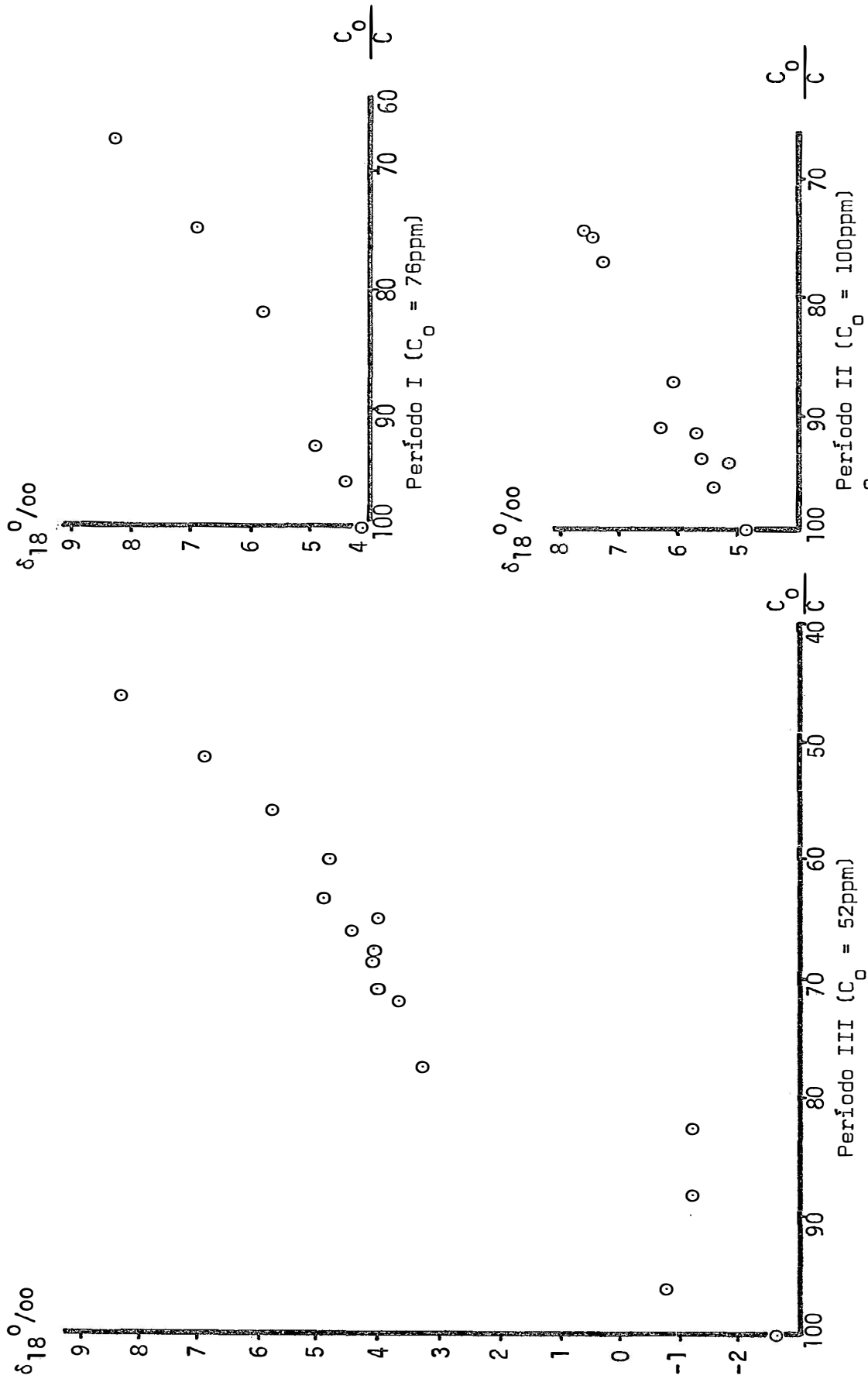


Fig. 5.8. - Variação de δ_{18} com o inverso da concentração de $C\ell^-$ ($\frac{C_0}{C}$) nos períodos I (28/07/75 e 26/01/76), II (30/04/76 e 12/10/76), III (14/05/74 e 26/01/76).

água e Cl^- no reservatório.

Portanto, durante esses dois anos e meio de amostragem, a variação do conteúdo isotópico do ^{18}O com a fração residual de volume devido a evaporação pode ser dada pela expressão:

$$\delta_{18} = 12.5 - (\delta_L^0 - 12.5) \left(\frac{V}{V_0}\right)^A$$

onde A assume um valor entre 1.5 a 1.9.

Logo, havendo falta de maiores informações na região, recomenda-se a utilização dessa expressão para estimativas aproximadas da fração residual de volume no intervalo de variação de δ_{18} de -2.6 a 8.3⁰/oo, sendo as extrapolações acima do limite superior, mais perigosas.

6. CONCLUSÕES

Pela análise dos dados obtidos conclui-se que:

- a) O ^{18}O e Cl^- são traçadores bastante úteis para utilização no balanço de água em reservatórios situados em regiões semi-áridas. Através das concentrações de ^{18}O estimou-se uma taxa de infiltração média em dois períodos considerados em torno de 14 ℓ/s ., e utilizando a concentração de Cl^- , 9 ℓ/s .
- b) A concentração de Cl^- no reservatório é em parte controlada por perdas devido a infiltração, sendo que uma das fontes prováveis desse elemento na região é a água de chuva.
- c) A relação $\delta_{18}^{\text{O}}/\text{oo}$, $\delta_{\text{D}}^{\text{O}}/\text{oo}$ encontrada para as águas do reservatório é: $\delta_{\text{D}}^{\text{O}} = 4,75 \delta_{18}^{\text{O}} - 1,3$ que permite uma estimativa da composição isotópica média da precipitação no período estudado de $\delta_{18}^{\text{O}} = -3,5^{\text{O}}/\text{oo}$ e $\delta_{\text{D}}^{\text{O}} = -18^{\text{O}}/\text{oo}$.

d) A variação do conteúdo de ^{18}O com a redução de massas de água sujeitas a evaporação pode ser dada pela expressão:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{12,5 - \delta_{18}}{12,5 - \delta_{18}^0} \right)^{1/A} \quad \text{num intervalo de } \delta_{18} \text{ de } -2,6$$

a $8,3^0/00$, onde A assume um valor médio entre 1,5 e 1,9, válida para a região em estudo, durante o período de amostragem (14/05/74 a 26/01/76). Recomenda-se a utilização dessa expressão para estimativas aproximadas da fração residual de volume na região semi-árida do Nordeste brasileiro, quando não se dispuser de maiores informações.

7. SUMMARY

Studies on the salinization of a dam located in the semi-arid region of the Brazilian Northeast, using natural variation of ^{18}O , D and Cl^- concentration in its waters, are described.

^{18}O (or D) and Cl^- make possible the independent determination of water balance. To do this, all the mathematics implied in the use of these tracers is developed with special solutions in cases where the only indicators of the water balance are evaporation and loss due to infiltration. The water balance is used in the calculation of Cl^- balance.

Analysis of the data indicates that ^{18}O and Cl^- are very useful tracers for the calculation of the water balance in reservoirs located in semi-arid regions, making it possible to estimate the infiltration rate in certain periods.

It is also noted that the Cl^- concentration in the reservoir is partly controlled by loss due to infiltration, and one of the sources of this element in this region is probably rain water.

8. LITERATURA CITADA

- AZEVEDO, A., 1946. *Geografia física*. 3ª ed. São Paulo, Editora Nacional, 398 p.
- BARRY, P.J. e W.F. MERRITT, 1970. Perch lake evaporation study. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - *Isotope hydrology 1970*. VIENNA, p. 139-151.
- BUCKMAN, H.O. e N.C. BRADY, 1968. *Natureza e propriedades dos solos*. 2ª ed. São Paulo, Livraria Feitas Bastos, 594 p.
- CRAIG, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133: 1702-1703.
- CRAIG, H., 1961a. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133: 1833-1834.
- CRAIG, H.; L.I. GORDON e Y. HORRIDE, 1963. Isotopic exchange effects in the evaporation of water. *J. Geophys.* 68: 5079-5088.

- CRAIG, H. e L.I. GORDON, 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere. In: TORGIONI, E., ed. *Stable isotopes in oceanography studies and paleotemperatures*. Pisa, Lab. di Geologia Nucleare, p. 9-130.
- DALL'OLIO, A., 1976. A composição isotópica das precipitações do Brasil: modelos isotérmicos e a influência da evapotranspiração na Bacia Amazônica. Piracicaba, ESALQ/USP, 180 p. (Tese de Mestrado).
- DANSGAARD, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436-468.
- DINCER, T., 1968. The use of O-18 and deuterium concentrations in the balance of lakes. *Water Resource Research*, 4 (6): 1289-1305.
- EHHALT, D. e K. KNOTT, 1965. Kinetische isotopentrennung bei verdampfung von wasser. *Tellus*, 17 (3): 389-397.
- EPSTEIN, S. e T. MAYEDA, 1953. Variation of oxygen-18 content of water from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4: 213-224.
- ERIKSSON, E., 1965. Deuterium and oxygen-18 in the precipitation and other natural waters: some theoretical consideration. *Tellus*, 17 (4): 498-512.

- FOLONI, L.L., 1975. Investigações sobre um sistema de coleta de vapor d'água do ar, para análise da variação isotópica natural. Piracicaba, ESALQ/USP, 84 p. (Tese de Mestrado).
- FONTES, J.C. e R. GONFIANTINI, 1967. Comportement isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins sahariens. *Earth and Planetary Science Letters* 3: 258-266.
- FRIEDMAN, I., 1953. Deuterium content of natural waters and others substances. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 4: 89-103.
- FRIEDMAN, I.; R.D. NORTON; D.B. CARTER e A.C. REDFIELD, 1956. The deuterium balance of lake maracaibo. *Limnology and Oceanography*, 1 (4): 239-246.
- FRITZ, P., 1975. *Application of nuclear technology in isotope hydrology*. Draft report, AC/TR/17/01/75. (difusão restrita).
- GAT, J.R., 1970. Environmental isotope balance of lake Tiberias. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - *ISOTOPE HYDROLOGY 1970*, VIENNA, p. 109-127.
- GAT, J.R.; E. MAZOR e A. MERCADO, 1968. *Potencial applications of isotope and geochemical techniques to the hydrological problems of north-eastern Brazil*. Report to the Atomic Energy Commission and SUDENE. (difusão restrita).

- GAT, J.R.; U. SIEGENTHALER; E. MATSUI e Z. SOFER, 1975. *The mechanism of evaporation and gas exchange between saline surface waters and the atmosphere*. Final report to the Israel Academy of Science on research carried out under contract during the period 1973 to 1975. (no prelo).
- GEBHARDT, H. e N.T. CELEMAN, 1974. Anion adsorption by allophanic tropical soils: I. chloride adsorption. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38: 255-259.
- GONFIANTINI, R., 1965. Effect isotopici nell'evaporazione di acque salate. *Atti Della Soc. Tosc. Sc. Nat.* 72 (a): 1-22.
- HUTCHINEON, G.E., 1957. *A treatise on limnology*. New York, J. Wiley, 1015 p.
- LEAL, J.M., 1966. *Estudo geológico e hidrogeológico da bacia hidrográfica do Rio Pajeú*. Recife, SUDENE, 24 p.
- LEAL, J.M., 1975. *Bacia representativa do riacho do Navio*. Recife, SUDENE, 8 p.
- LEAL, J.M.; E. SALATI; M.M. CAMPOS e E. MATSUI, 1974. *Caracterização de águas do nordeste brasileiro com isótopos ambientais*. Recife, SUDENE, 36 p. (série Hidrogeologia n° 47).
- LEOPOLDO, P.R., 1973. Fracionamento isotópico da água do solo e da planta. Botucatu, F.C.M.B.B./U.N.E.S.P., 104 p. (Tese de doutoramento).

- LEOPOLDO, P.R.; E. SALATI e E. MATSUI, 1973. *Método de extração da água do solo para análise da relação D/H*. Piracicaba, CENA, 21 p. (Boletim Científico nº 9).
- MAJOUBE, M., 1971. Fractionnement en oxigène-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chem. Phys.*, 68: 1423-1426.
- MATSUI, E.; E. SALATI e E.S.B. FERRAZ, 1971. *Medida da variação natural da relação D/H em amostras de água*. Piracicaba, CENA, 31 p. (Boletim Científico nº 1).
- MATSUI, E.; E. SALATI e O.J. MARINI, 1974. D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in waters contained in geodes from the basaltic province of Rio Grande do Sul, Brazil. *Geol. Soc. Am. Bull.* 85: 577-580.
- McKINNEY, C.R.; J.M. MACCREA; S. EPSTEIN; H.A. ALLEN e H.C. UREY, 1950. Improvements in mass spectrometry for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Rev. Sci. Instr.* 21, 724-730.
- MERLIVAT, L., 1970. L'étude quantitative de bilans de lacs à l'aide des concentrations en deuterium et oxygen-18 dans l'eau. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - *Isotope hydrology 1970*. VIENNA, p. 89-107.
- REBOUÇAS, A.C., 1973. Le problème de l'eau dans la zone semi-aride du Brésil: evolution des ressources, orientation pour la mise en values. Strasbourg, l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 291 p. (Tese de doutoramento).

- RIBEIRO FILHO, A., 1975. Comportamento do sódio magnésio, cálcio e potássio nas precipitações atmosféricas na bacia do Paraguaçu-Bahia, Salvador, Física/U.F.B., 75 p. (Tese de Mestrado).
- RUZICKA, J. e E. HANSEN, 1975. Flow injection analysis, Part I. *Anal. Chim. Acta*, 78: 145.
- RUZICKA, J.; J.W.B. STEWART e E.A.G. ZAGATTO, 1976. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. *Anal. Chim. Acta*, 81: 387.
- SALATI, E.; G.A. GUSMÃO; E. MATSUI e A. CERVELLINI, 1971. *Estudos preliminares das concentrações de $O-18$ e D em águas do nordeste brasileiro*. Piracicaba, CENA, 30 p. (Boletim Científico nº 2).
- SALATI, E.; J.M. LEAL e M.M. CAMPOS, 1974. Environmental isotopes used in a hydrogeological study northeastern Brazil. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - *Isotope techniques in ground-water hydrology 1974*, VIENNA, v. 1, p. 259-283.
- SANTIAGO, M.M.F.; E. MATSUI e E. SALATI, 1973. *Enriquecimento isotópico durante evaporação de água em condições naturais em tanques classe A*. Piracicaba, CENA, 26 p. (Boletim Científico nº 2).
- 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. *Revista Brasileira de Geociências*, 5: 106-112.

- SCHOFF, S.L., 1972. Origin of mineralized water in precambrian rocks of the upper Paraíba basin, Paraíba, Brazil. Washington, *Geological Survey Water-Supply*, paper 1663-H: H1 - H36.
- SOFER, Z. e J.R. GAT, 1972. Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 15: 232-238.
- SOFER, Z. e J.R. GAT, 1975. *The isotopic composition of evaporating brines: effect of the isotopic activity in saline solutions*. Isotope Department, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel. [no prelo].
- VIEIRA, J.O., 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. (Tese de Mestrado).
- WEAST, R. ed. 1976. *Handbook of chemistry and physics*. 57ª ed. Cleveland, the Chemical Rubber, 1000 p.
- ZIMMERMANN, U.; D.H. EHHALT, 1970. Stable isotopes in study of water balance of lake Neusiedl, Austria: investigation of the reability of the stable isotope method. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - *Isotope hydrology 1970*. VIENNA, p. 129-138.