

"CONCENTRAÇÕES DE D e ¹⁸O NAS ÁGUAS DE PRECIPITAÇÃO
E DE SUPERFÍCIE DOS ESTADOS DE MINAS GERAIS,
SÃO PAULO E PARANÁ".

- Oliveiro José Vieira
Auxiliar de Ensino do Departamento de Ciências
Exatas da Escola Superior de Agricultura de Lavras - M.G.

Orientador: Dr. Eneas Salati
Professor Adjunto do Departamento de Física e
Meteorologia da Escola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz" - S.P.

Dissertação apresentada à Escola
Superior de Agricultura "Luiz de
Queiroz" da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de
Mestre".

Piracicaba - S. Paulo
BRASIL
1974

DEDI CO:

a minha inigualável família,
especialmente: aos meus queridos
pais, a minha esposa M.
Helena, as minhas filhas A-
lessandra e Milena.

AGRADECIMENTOS

Sinceros agradecimentos:

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) - na pessoa de seu diretor Prof. Dr. Admar Cervellini.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) - pela bolsa de estudos concedida.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ) - pela oportunidade conferida.

À Escola Superior de Agricultura de Lavras (ESAL) - sem a qual o curso de mestrado seria impossível.

Ao professor Dr. Eneas Salati - pela confiança depositada e precisa orientação.

Aos professores Dr. Epaminondas S.B. Ferraz e Dr. Klaus Reichardt - pelo constante apoio.

Ao professor Dr. David de Souza Andrade - pelo precioso incentivo.

À Ivone A.B.C. de Souza - pela correção deste trabalho.

À Vera Lúcia Botelho - pelo trabalho de normografia.

À Vera Lúcia Alonso - pelo trabalho de datilografia.

Aos laboratoristas Dinival, Tonzé, Eli Mari, William, Roberto e Bety - sem os quais esse trabalho seria impossível.

Às secretárias Solange, Auceli, Regina, Cassilda, Janete e Eliana - pela boa vontade de sempre.

Aos funcionários da imprensa Ditinho, Toninho, César e Cleusval - pela ajuda no decorrer do curso.

CONTEÚDO

| | |
|--|----|
| 1- INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1- Preliminares | 1 |
| 1.2- Importância do Trabalho | 2 |
| 1.3- Objetivos | 4 |
| 1.4- Padrão Internacional - "SMOW" | 4 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 8 |
| 3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS | 19 |
| 3.1- Considerações Iniciais | 19 |
| 3.2- Evaporação Isotérmica | 19 |
| 3.3- Condensação Isotérmica | 25 |
| 3.4- Processos não Isotérmicos | 27 |
| 3.5- Fator α | 28 |
| 4. MATERIAL E MÉTODO | 31 |
| 4.1- Escolha das Cidades e Rios | 31 |
| 4.2- Coleta das Amostras | 32 |
| 4.3- Preparo das Amostras | 38 |
| 4.3.1- Oxigênio | 38 |
| 4.3.2- Deutério | 41 |
| 4.4- Análise das Amostras | 43 |
| 4.4.1- Espectrômetro de Massa | 44 |
| 4.4.2- Características dos Espectrômetros Usados | 51 |
| 4.5- Procedimento Para Análise e Cálculos | 52 |
| 4.5.1- Determinação da Sensibilidade | 52 |
| 4.5.2- Cálculo de $\delta\%$ | 54 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 58 |
| 5.1- Relação Entre D e ^{18}O | 58 |
| 5.1.1- Água e Chuva | 58 |
| 5.1.2- Água de Rio | 61 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| 5.2- | Concentrações Médias Ponderadas | 63 |
| 5.2.1- | Variação de $\delta^{18}\text{O}$ | 63 |
| 5.2.2- | Relação Entre $\delta^{18}\text{O}$ e Altitude .. | 67 |
| 5.2.3- | Relação Entre $\delta^{18}\text{O}$ e Temperatura | 70 |
| 5.2.4- | Relação Entre $\delta^{18}\text{O}$ e Latitude .. | 71 |
| 5.2.5- | Relação Entre $\delta^{18}\text{O}$ e Umidade Re- | |
| | lativa | 72 |
| 5.3- | Variação de $\delta^{18}\text{O}$ e δD | 73 |
| 5.3.1- | Relação Entre Precipitação e Compo- | |
| | sição Isotópica | 74 |
| 5.3.2- | Relação Entre $\delta^{18}\text{O}$ Anual e de | |
| | Verão | 79 |
| 5.3.3- | Relação Entre $\delta^{18}\text{O}$ e Temperatura. | 80 |
| 5.4- | Concentrações de D e ^{18}O em Águas de Rios | 85 |
| 5.4.1- | Variação de $\delta^{18}\text{O}$ | 85 |
| 5.4.2- | Relação Entre $\delta^{18}\text{O}$ e Vazão | 88 |
| 6. | CONCLUSÕES | 90 |
| 7. | RESUMO | 92 |
| 8. | SUMMARY | 94 |
| 9. | BIBLIOGRAFIA | 96 |
| Apêndice 1 - | Concentrações de D e ^{18}O em águas de | |
| | chuva, com as principais características de cli- | |
| | ma, das cidades do estado de M. Gerais | 103 |
| Apêndice 2 - | Concentrações de D e ^{18}O em águas de | |
| | chuva, com as principais características de cli- | |
| | ma, das cidades do estado de S. Paulo | 111 |

| | |
|---|-----|
| Apêndice 3 - Concentrações de D e ^{18}O em águas de chuva, com as principais características de clima, das cidades do estado do Paraná | 123 |
| Apêndice 4 - Concentrações de D (só para rio Piracicaba) e ^{18}O em águas de rios, dos estados de M. Gerais, S. Paulo e Paraná | 128 |
| Apêndice 5 - Variação da composição isotópica de águas de chuva (linha tracejada = ^{18}O e linha cheia = D) e correlação entre $\delta\text{D}\%$ e $\delta^{18}\text{O}\%$ com a precipitação, para o estado de M. Gerais..... | 133 |
| Apêndice 6 - Variação da composição isotópica de águas de chuva (linha tracejada = ^{18}O e linha cheia = D) e correlação entre $\delta\text{D}\%$ e $\delta^{18}\text{O}\%$ com a precipitação, para o estado de S. Paulo..... | 141 |
| Apêndice 7 - Variação da composição isotópica de águas de chuva (linha tracejada = ^{18}O e linha cheia = D) e correlação entre $\delta\text{D}\%$ e $\delta^{18}\text{O}\%$ com a precipitação, para o estado do Paraná..... | 149 |

1- INTRODUÇÃO

1.1. Preliminares

Há vários anos, grande número de pesquisadores têm estudado a composição isotópica da água, com intuito de resolver problemas relacionados à climatologia e hidrologia. Contudo, o estudo qualitativo e posteriormente quantitativo dos isótopos dos elementos seguiu um desenvolvimento relativamente moroso.

Quem primeiro considerou os isótopos dos elementos foi o inglês CROOKES (1888) sugerindo que os átomos de um dado elemento podem ter modificações apresentando diferentes números de massa. Os estudos com raios positivos no ano de 1910, combinados com a análise química, comprovaram as hipóteses de CROOKES. Em 1911 THONSON (1911) demonstrou que o gás neon é uma mistura de dois isótopos com massas 20 e 22. Mais tarde, ASTON (1919), com seu espectômetro de massa, encontrou 202 isótopos de 71 elementos. GIAQUE & JOHNSTON (1929) descobriram em 1929, o oxigênio-18 ou ^{18}O , isótopo estável do oxigênio e em 1932, UREY, BRICKWEDDE & MURPHY (1932) descobriram o deutério ou D, isótopo estável de massa 2 do hidrogênio.

Posteriormente, com o desenvolvimento do espectrômetro de massa e outras técnicas de medida, foi possível determinar, com maior precisão, os isótopos dos elementos. Para os isótopos estáveis de hidrogênio contidos nas substâncias naturais, DANSGAARD (1961) apresenta a seguinte relação:

$$^1\text{H} : ^2\text{H} = 999840 : 160 \text{ p.p.m.} \quad (1.1)$$

Ainda existe um terceiro isótopo instável, em pequeníssima proporção, que é o trítio ou ^3H . CRAIG (1961a) apresenta para o deutério da hidrosfera, uma concentração que varia desde 0,0110 átomo % até 0,0157 átomo % aproximadamente.

Para os isótopos estáveis do oxigênio, a relação apresentada por DANSGAARD (1961) é a seguinte:

$$^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 997600 : 400 : 2000 \text{ p.p.m.} \quad (1.2)$$

Os isótopos do hidrogênio e do oxigênio dão origem a nove isótopos da molécula d'água cuja massa varia desde 18 ($^1\text{H}_2 \ ^{16}\text{O}$) até 22 ($^2\text{H}_2 \ ^{18}\text{O}$). Mas a ocorrência de isótopos da molécula d'água contendo mais do que um isótopo pesado do hidrogênio ou do oxigênio, pode ser desprezado para os cálculos. Isso reduz o número de isótopos para quatro: $^1\text{H}_2 \ ^{16}\text{O}$, $^1\text{H} \ ^2\text{H} \ ^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2 \ ^{17}\text{O}$ e $^1\text{H}_2 \ ^{18}\text{O}$. DANSGAARD (1964) apresenta para os mais importantes isótopos da molécula d'água a seguinte relação:

$$\text{H}_2 \ ^{16}\text{O} : \text{HD} \ ^{16}\text{O} : \text{H}_2 \ ^{18}\text{O} = 997680 : 320 : 2000 \text{ p.p.m.}$$

(1.3)

1.2. Importância do Trabalho

A aplicação da energia nuclear na Agricultura' pode ser dividida em três modalidades: emprego das radiações, uso de radioisótopos e uso de isótopos estáveis. Nem todos os elementos de interesse à Agricultura e áreas correlatas possuem isótopos radioativos que possam ser empregados diretamente. Neste caso, lança-se mão dos isótopos estáveis, entre os quais estão o deutério e o

oxigênio-18, de grande interesse nos estudos de climatologia, hidrologia, geologia e biologia.

Sabe-se que, os diferentes isótopos de um elemento, apresentam as mesmas propriedades químicas, pois estas dependem somente do número de elétrons orbitais, o que possibilita o uso de isótopos como traçadores. Entretanto, os isótopos dos elementos influenciam, sobremaneira, os processos físicos como difusão, adsorção, evaporação e condensação. Os dois últimos processos estão intimamente relacionados com a água na natureza e as condições climatológicas sob as quais ocorrem tais processos (condições sob as quais ocorre o ciclo hidrológico) é que determinam as variações nas concentrações de D e ^{18}O . Na realidade, as variações ocorrem devido ao fenômeno do fracionamento isotópico, que, por sua vez, depende das condições sob as quais ocorrem os processos de evaporação e condensação.

Subentende-se então que, amostras de água de diferentes localizações ou de diferentes origens, normalmente possuem concentrações de D e ^{18}O diferentes. Daí a grande importância do conhecimento de tais concentrações, possibilitando estudos mais detalhados sobre o ciclo hidrológico, bem como as origens das chuvas, os processos de recarga dos reservatórios subterrâneos, o comportamento de bacias hidrográficas, etc. No presente trabalho, procurou-se estudar a relação entre as concentrações de D e ^{18}O (águas de chuva e de rios) e as condições climatológicas das regiões consideradas. Para mostrar o interesse e a importância das pesquisas neste campo, deve-se salientar que, desde 1961, está em operação um plano geral para análise de amostras de águas de precipitação, organizado pela Agência Internacional de Energia Atômica e Orga

nização Mundial de Meteorologia, visando estudar os isótopos do hidrogênio e do oxigênio na água de precipitação, DANSGAARD (1964).

1.3. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é o estudo das águas de precipitação e de superfície dos estados de Minas Gerais, São Paulo e Paraná, buscando:

- a) conhecer as concentrações de D e ^{18}O ;
- b) estabelecer a correlação entre D e ^{18}O ;
- c) determinar as variações mensais e estacionais nas concentrações de D e ^{18}O ;
- d) determinar a relação entre as concentrações de D e ^{18}O e os tipos de clima e altitude;
- e) determinar a relação entre as concentrações de D e ^{18}O e a precipitação;
- f) auxiliar na resolução de problemas hidrológicos e climatológicos das regiões e orientar o planejamento de trabalhos futuros.

1.4. Padrão Internacional - "SMOW"

O conteúdo de deutério ou de oxigênio-18 em uma amostra pode ser determinada da seguinte maneira:

$$a_D = \frac{(D)}{(H) + (D)} \times 10^6 = 160 \text{ p.p.m. aprox.} \quad (1.4)$$

$$a_{18} = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O} + ^{17}\text{O} + ^{18}\text{O}} \times 10^6 = 2000 \text{ p.p.m. aprox.} \quad (1.5)$$

Atualmente, as concentrações de D e ^{18}O das águas analisadas são apresentadas em relação a um padrão internacional definido por CRAIG (1961b), denominado SMOW (standard mean ocean water) e representa as variações das razões ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) e (D/H) da amostra em relação às razões ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) e (D/H) do padrão conforme expressões abaixo:

$$\delta\text{D} = \frac{(\text{D}/\text{H}) \text{ amostra} - (\text{D}/\text{H}) \text{ SMOW}}{(\text{D}/\text{H}) \text{ SMOW}} \times 10^3 \quad (1.6)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ amostra} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ SMOW}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ SMOW}} \times 10^3 \quad (1.7)$$

Antes da adoção do padrão internacional apresentado por CRAIG (1961b), muitos laboratórios já estudavam as variações isotópicas das águas naturais e os cientistas EPSTEIN & MAYEDA (1953) foram os primeiros a apresentar um trabalho que media a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ das amostras em relação à média das águas dos oceanos. Surgiu, então, a necessidade de um padrão ao qual se baseassem as medidas tanto de D como ^{18}O , para dar maior consistência aos estudos. Foi proposto considerar a média das águas dos oceanos Atlântico, Pacífico e Índico como padrão para deutério e oxigênio-18. As razões D/H e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ encontradas nas águas destes oceanos, e que constituem o SMOW, foram, então, apresentadas em relação ao "National Bureau of Standards", referência isotópica número 1 (amostra de água destilada de grande volume usada para testar os espectrômetros de massa), pelas seguintes relações:

$$(\text{D}/\text{H}) \text{ SMOW} = 1,050 (\text{D}/\text{H}) \text{ NBS-1} \quad (1.8)$$

$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ SMOW} = 1,008 (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ NBS-1} \quad (1.9)$$

Deste modo, o SMOW representa uma referência arbitrária baseada na escala do oxigênio de EPSTEIN & MAYEDA (1953) (média das águas dos oceanos), porém definida também em termos de uma referência atual standard, o NBS-1.

A tabela 1.1 abaixo apresenta a relação entre o SMOW e as razões D/H e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ usadas por EPSTEIN & MAYEDA (1953) e o NBS.

Tabela 1.1 - Relação entre o SMOW e as razões D/H e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ usadas por EPSTEIN & MAYEDA (1953) e o NBS.

| Amostra | δD (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) |
|---------------|----------------------|---------------------------|
| Atlântico (6) | - 0,7 | + 0,14 |
| Pacífico (11) | + 0,9 | + 0,04 |
| Índico (2) | + 0,1 | - 0,07 |
| NBS - 1 | - 47,6 | - 7,94 |
| NBS - 1A | - 183,3 | - 24,33 |

Além do SMOW, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) tem distribuído, outra amostra de referência, o SNOW, também conhecido por SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation), o que tem causado certa confusão. COPLEN & CLAYTON (1973) apresentam na tabela 1.2 as razões $(\text{D}/\text{H})_1 / (\text{D}/\text{H})_2$ para 4 diferentes amostras de referência ou seja SMOW, NBS - 1, NBS - 1A e SNOW.

Tabela 1.2 - Razão $(D/H)_1/(D/H)_2$ entre diferentes amostras de referência, COPLEN & CLAYTON (1973).

| Razão medida | Nº de análises | Razão ($\pm 1\sigma$) |
|--|----------------|-------------------------|
| $\frac{(D/H) \text{ SMOW}}{(D/H) \text{ NBS-1}}$ | 6 | 1,04872 \pm 0,00041 |
| $\frac{(D/H) \text{ NBS-1A}}{(D/H) \text{ NBS-1}}$ | 4 | 0,85787 \pm 0,00056 |
| $\frac{(D/H) \text{ SNOW}}{(D/H) \text{ NBS-1}}$ | 4 | 0,60227 \pm 0,00109 |
| $\frac{(D/H) \text{ SNOW}}{(D/H) \text{ SMOW}}$ | 5 | 0,57418 \pm 0,00103 |

Na determinação das relações $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H, utilizam-se, normalmente, padrões secundários, corrigindo-se posteriormente os resultados em relação ao SMOW. No Centro de Energia Nuclear na Agricultura, utilizam-se os padrões secundários CENA-I, CENA-II, CENA-III e HRS-II.I.2, cujos valores em relação ao SMOW são mostrados na tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Valores dos padrões secundários do CENA em relação ao SMOW.

| Padrões | $\delta\text{D}\%$ | $\delta^{18}\text{O}\%$ |
|------------|--------------------|-------------------------|
| CENA - I | - 45,4 | - 6,64 |
| CENA - II | - 4,8 | - 1,22 |
| CENA - III | - 97,4 | - 12,43 |
| HRS-II.I.2 | + 28,2 | - |

2- REVISÃO DE LITERATURA

Os trabalhos sobre a determinação e estudo das concentrações de deutério e oxigênio-18 nas águas de diversas origens, iniciaram-se, praticamente, logo após a descoberta de tais isótopos, mas o volume de pesquisas aumentou consideravelmente a partir de 1950. No Brasil, alguns trabalhos já foram apresentados, procurando relacionar o conteúdo de D ou ^{18}O com os problemas hidrológicos e climatológicos nas regiões do Nordeste, Amazônia e São Paulo.

DANSGAARD (1953) diz que as variações na abundância de ^{18}O são devidas, principalmente, ao fato de que a relação entre as pressões de vapor saturado de H_2^{16}O e H_2^{18}O ou $p^{16}\text{O}/p^{18}\text{O}$ é maior do que 1. Apresenta, em seu trabalho, a equação 2.1 determinada por RIESENFELD & CHANG (1936) para o cálculo do coeficiente de fracionamento, sendo T a temperatura absoluta.

$$\log_{10} (p^{16}\text{O}/p^{18}\text{O}) = (2,74/T) - 0,0056 \quad (2.1)$$

O autor determinou também a equação 2.2 para calcular a abundância de oxigênio-18 (a_p) nos pingos de chuva, em função da temperatura absoluta T. Os valores de $\log a_p$ podem ser determinados em função de T, desde que as constantes possam ser calculadas para as condições meteorológicas em consideração.

$$\log a_p = \log(1 + C_1 + C_2 T) + \log k - C_2 \log T + (C_3 T - C_1/T) 0,43429 \quad (2.2)$$

DANSGAARD (1953) estudou a abundância de ^{18}O em uma frente quente acontecida em Copenhague, comparando com os cál

culos teóricos da equação 2.2 (as constantes foram determinadas por computação), havendo pouca diferença, devido a certos fatores que não considerou. A figura 2.1 mostra a variação de ^{18}O em função de T, considerando $T_0=285^\circ\text{K}$ e $a^0_v = 0,1972\%$ (abundância inicial no vapor).

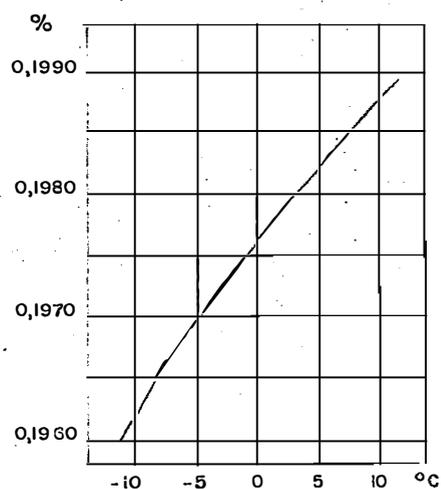


Figura 2.1 - Valor calculado de ^{18}O na precipitação, em função da temperatura de condensação T (equação 2.2), DANSGAARD (1953).

FRIEDMAN & WOODCOCK (1957), estudando a relação D/H em águas Havaianas, analisaram amostras de águas de chuva coletadas a diversas altitudes e água do lago Waiiau. Observaram que o conteúdo de D varia com a altitude, obtendo valores mais baixos da concentração de deutério para maiores altitudes, cujos dados são mostrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Conteúdo de deutério em águas de chuva coletadas a diferentes altitudes e água do lago Waiau, FRIEDMAN & WOODCOCK (1957).

| Data (1954) | Elevação (pés) | Natureza da água | Nº de amostras | D/H (%) |
|----------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------|
| Nov. 6 | 50 | chuva | 2 | +3,5 e +4,3 |
| Nov. 7 | 2.000 | chuva | 5 | +3,5 até +4,0 |
| Nov. 2 | 2.700 | chuva | 1 | + 2,5 |
| Out. 26 | 5.500 | chuva | 2 | +2,0 e + 2,3 |
| Nov. 21 | 13.000 | lago Waiau | 1 | + 1,9 |

HORIBE & KOBAYAKAWA (1960) afirmaram que o deutério é um dos mais importantes isótopos geoquimicamente, pois a quantidade de D na água natural é grandemente influenciada pela história das amostras de água e que a quantidade de deutério nas águas de superfície é menor, cerca de 5% a menos do que a água do mar, devido às repetidas evaporação e condensação. Mostraram que, nas cidades de Osaka e Tokyo, não houve relação entre as concentrações de D e as estações do ano para água de torneira, determinando uma variação de $\pm 1\%$ nos últimos anos para tais concentrações.

GRAIG (1961a) analisou 400 amostras, incluindo águas de rios, chuva, lagos e neve, determinando a correlação entre as concentrações de deutério e oxigênio-18 representada pela equação 2.3. Demonstrou que, concentrações mais leves do que -16% para δD e -22% para δ^{18} , representam neve e gelo provenientes do Ártico e da Antártica, ao passo que, amostras de águas tropicais mostram pequena diminuição em relação à água dos oceanos.

$$\delta D = 8\delta^{18} + 10 \quad (2.3)$$

CRAIG et alii (1963) afirmam que a composição isotópica da água varia, quando esta sofre evaporação, enriquecendo-se nos isótopos pesados $H_2^{18}O$ e $HD^{16}O$. Esta variação dá origem a uma equação de correlação entre as concentrações de D e ^{18}O , com menor coeficiente angular (linha de evaporação) do que a linha de precipitação, representado pela equação 2.3 acima. Seus experimentos mostram que trocas moleculares com vapor d'água da atmosfera predominam sobre o efeito isotópico líquido em um processo de evaporação simples e que, efeitos cinéticos determinam o atual fator de separação. Acreditam que a razão de troca molecular com vapor d'água da atmosfera pode ser o mais importante termo no balanço isotópico da água natural e que tais efeitos têm importantes aplicações nos estudos de oceanografia, meteorologia, geoquímica e ciclo hidrológico.

EHHALT et alii (1963) correlacionaram o conteúdo de deutério da água de chuva com o potencial de evaporação V, em vários locais da África do Sul, sendo V definido por:

$$V \leq \frac{\text{deficiência de umidade em mm Hg}}{\text{precipitação total em mm}}$$

Nota-se que a composição isotópica está relacionada com a umidade relativa do ar e com a intensidade de precipitação. A deficiência da umidade do ar, antes da chuva começar, foi tomada para indicar a quantidade máxima de umidade que pode evaporar. Os resultados são mostrados na figura 2.2.

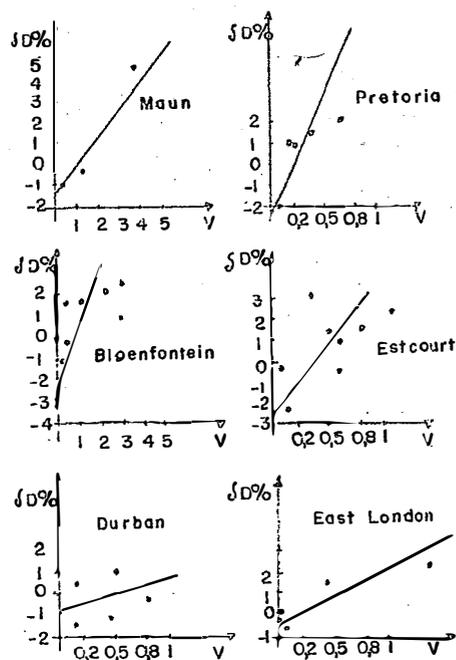


Figura 2.2 - Relação entre conteúdo de deutério e potencial de evaporação V para várias amostras de água da África do Sul, EHHALT et alii (1963).

Estudando a equação 2.3 determinada por CRAIG (1961a), DANSGAARD (1964) concluiu que os coeficientes angular e linear de tal equação variam com as condições de clima da região. Em seu trabalho, DANSGAARD apresenta um breve resumo dos passos mais importantes (até 1964) que buscam esclarecer as leis que governam os processos de fracionamento na natureza, citando vários autores:

a) amostras d'água de precipitação, de vapor d'água da atmosfera e de águas subterrâneas, em geral, são mais pobres em isótopos pesados do que a água do mar - GILFILLAN (1934);

b) o grande reservatório de água, os oceanos, tem normalmente composição isotópica uniforme, discrepando em algumas partes, onde há uma mistura com outras águas naturais - EPSTEIN & MAYEDA (1953);

c) as concentrações de deutério e oxigênio-18 na água do mar, usualmente, variam paralelamente - FRIEDMAN (1953);

d) as concentrações de isótopos pesados na precipitação, decrescem com a temperatura de condensação, o que é refletido por:

1º - variações estacionais na composição das águas de precipitação às altas latitudes - EPSTEIN (1956);

2º - variações na composição das águas de precipitação provenientes de um processo de resfriamento da atmosfera - DANSGAARD (1953);

3º - as concentrações de isótopos pesados nas águas naturais decrescem com o aumento da latitude e da altitude - DANSGAARD (1954);

e) efeitos cinéticos na evaporação podem perturbar o mencionado paralelismo nas variações de D e ^{18}O - CRAIG, BOATO & WHITE (1956);

f) trocas isotópicas (moleculares) entre as fases vapor e líquido representam papel importante nas concentrações de isótopos pesados - FRIEDMAN, MACHTA & SOLLER (1962).

FRIEDMAN et alii (1964), estudando as variações do conteúdo de deutério em águas naturais nas diversas fa

ses do ciclo hidrológico, notaram que o fracionamento está presente em todas as fases do ciclo. Salientaram que as concentrações de deutério em águas da superfície continental, seguem um padrão determinado primariamente pela temperatura prevalecente. Em consequência, as concentrações de D tendem a decrescer com a latitude e altitude da superfície terrestre. Em segundo lugar, efeitos são produzidos pelo transporte de água pelos rios, pela modificação do ar ao passar pelas montanhas e vales, pela distribuição estacional da precipitação e pela evaporação nas superfícies das águas. Acrescentam ainda que as concentrações observadas variam dentro de limites quantitativos definidos pelos processos físicos de destilação em equilíbrio e pelos processos da atmosfera. Desde que esses processos afetem similarmente o oxigênio-18, pode-se esperar que a sua distribuição seja igual a do deutério.

LLOYD (1966) observou que o enriquecimento da água em isótopos pesados durante a evaporação, depende muito da umidade relativa do ar e da diferença de composição entre a água que se evapora e o vapor d'água da atmosfera.

MATSUI et alii (1971), quando de seus estudos para implantação no CENA do método que utiliza o urânio metálico como redutor da água para análises das razões D/H, utilizaram amostras de água de chuva de 5 cidades do estado de São Paulo, encontrando valores do conteúdo de deutério que oscilam de $\delta D = - 77,2\%$ a $\delta D = + 19,3\%$.

SALATI et alii (1971) encontraram a equação de correlação 2.4 entre as concentrações de D e ^{18}O para águas meteóricas do nordeste brasileiro. Procurando conhecer as variações das concentrações de D e ^{18}O em águas

subterrâneas do nordeste brasileiro, concluíram que tais variações poderão ser utilizadas em alguns casos como traçadores de lençóis subterrâneos.

$$D = 9,7 + 7,6 \delta 18 \quad (2.4)$$

Os referidos autores enumeram 8 ítems dos quais depende a composição isotópica da água de precipitação:

a) origem do vapor d'água que dá formação às chuvas, ou seja, do manancial de água do qual o vapor é originado, como por exemplo se o vapor d'água é de origem marítima ou continental;

b) temperatura em que se verificou a evaporação;

c) história do vapor d'água desde sua formação até sua condensação, incluindo possíveis misturas com vapor d'água de outras massas de ar, com composição isotópica diferente;

d) temperatura em que ocorre a condensação;

e) dinâmica das massas de ar, dando origem a diferentes tipos de nuvens;

f) evaporação das gotas de chuva durante sua queda, da nuvem ao solo;

g) trocas isotópicas entre as gotas de chuva e o vapor d'água do ar, durante a precipitação;

h) efeitos cinéticos envolvidos nos processos de evaporação e condensação, que levam a coeficientes de fracionamento diferentes daqueles que se obtêm em condi-

ções de equilíbrio.

SALATI et alii (1972a) em um primeiro estudo das concentrações de ^{18}O em amostras de águas de chuva das mesmas cidades do estado de São Paulo consideradas neste trabalho, verificaram que a variação de δ^{18} conforme a estação, pode ser explicada, em algumas estações, baseando-se no "amount effect", com baixos δ 's nos meses chuvosos e altos δ 's nos meses menos chuvosos. Estabeleceram que os valores da média ponderada, calculada pela expressão 2.5 de DANSGAARD (D-1) podem ser divididos em dois grupos: um para estações ao longo da costa, de baixas altitudes, e outro para estações no planalto.

$$\delta^{18} \text{ m\%o} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^N (\text{pi} \cdot \delta i) \quad (2.5)$$

Salientaram ainda que as variações de δ^{18} ao longo da costa norte do estado, parecem ser devidas mais a mudanças da fonte de vapor d'água na atmosfera.

GAT & DANSGAARD (1972) observaram que, os efeitos da geomorfologia na evolução da nuvem e da evaporação secundária durante a queda das gotas da chuva, determinam a composição isotópica da precipitação. Afirmaram que o grau de aridez das diferentes regiões da terra é refletido na composição isotópica, particularmente no vapor do parâmetro $d = \delta D - 8 \delta^{18}$. Analisaram amostras de águas de chuva de vários locais em Israel, observando que: em geral, os meses mais chuvosos, apresentam menores valores dos conteúdos de D e ^{18}O ; os valores das concentrações mensais mostram alguma correlação entre δD e δ^{18} ; não foi notado efeito estacional sistemático. Alguns dos resultados são mostrados na figura 2.3.

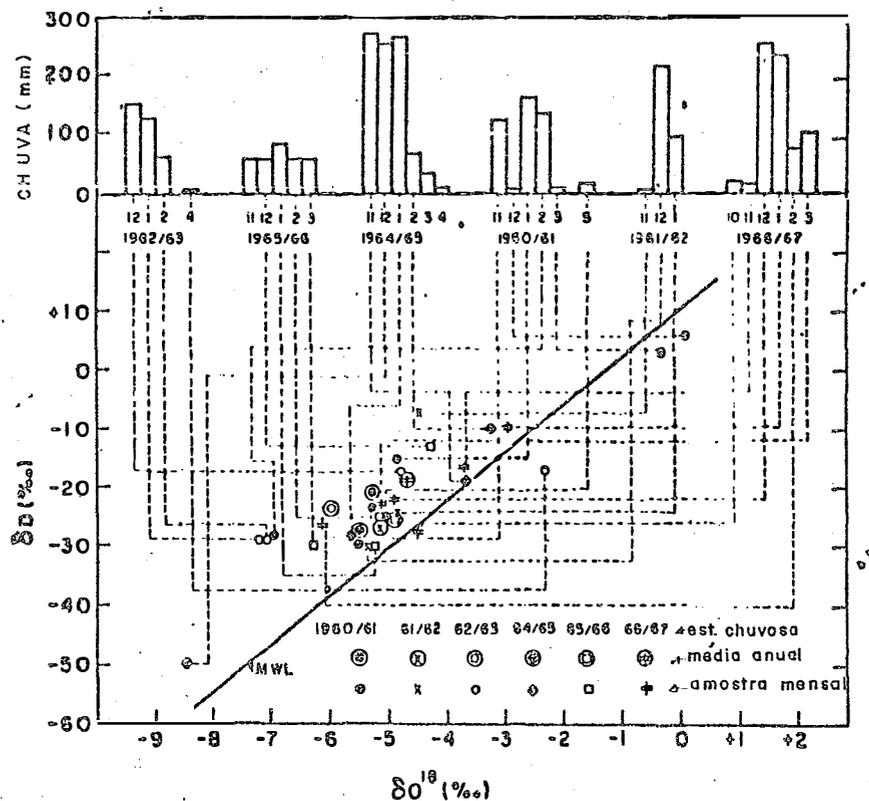


Figura 2.3 - Composição isotópica de amostras de chuva de Bet-Dagan (Israel) : parte superior do diagrama correspondente à quantidade de chuva mensal e a linha cheia MWL representa a relação $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$, GAT & DANSGAARD (1972).

SALATI et alii (1972b) determinaram as concentrações de D e ^{18}O em alguns rios da bacia Amazônica (tabela 2.2) e observaram a grande diferença de concentração entre as águas provenientes da região norte (rio Negro) e águas provenientes da região sul (rio Madeira), em consequência das diferentes origens do vapor d'água que dá formação às chuvas nas duas regiões, bem como possíveis diferenças entre as temperaturas de condensação. Analisando os referidos dados, acreditam os autores que, uma coleta sistemática de amostras em alguns pontos chaves da bacia Amazônica, permitirá uma estimativa das contribuições dos

afluentes originados do norte e do sul.

Tabela 2.2 - Valores de δD e δ^{18} de alguns rios da bacia Amazônica, SALATI et alii (1972b).

| R i o | $\delta^{18}\%$ | $\delta D\%$ |
|------------------|-----------------|--------------|
| Negro | - 3,84 | - 9,6 |
| Madeira | - 7,37 | -35,0 |
| Amazonas (bidos) | - 5,73 | -29,1 |

3- CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

3.1. Considerações Iniciais

O fracionamento isotópico da água, responsável pelas diferenças nas concentrações de D e ^{18}O , está ligado a vários processos na natureza como atividade biológica e troca com outros materiais. Entretanto, a razão fundamental de se considerarem as variações nos isótopos pesados contidos na água natural, está no fato de que a pressão de vapor de H_2^{16}O ($p_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$) é mais alta do que as pressões de vapor do HDO (p_{HDO}) e do H_2^{18}O ($p_{\text{H}_2^{18}\text{O}}$). O vapor proveniente de um reservatório de água é mais pobre em D e ^{18}O do que a água inicial, ao passo que a água remanescente é enriquecida desses dois isótopos. Por outro lado, na condensação de uma certa quantidade de vapor, o vapor condensado fica enriquecido dos isótopos pesados e o vapor remanescente fica empobrecido de tais isótopos. O fator de fracionamento (α) é dado pelas expressões 3.1 e 3.2.

$$\alpha_{\text{D}} = \frac{p(\text{H}_2^{16}\text{O})}{p(\text{HD}^{16}\text{O})} \quad (3.1)$$

$$\alpha_{18} = \frac{p(\text{H}_2^{16}\text{O})}{p(\text{H}_2^{18}\text{O})} \quad (3.2)$$

O presente capítulo está baseado, principalmente, no trabalho de DANSGAARD (1961).

3.2. Evaporação Isotérmica

Consiste no estudo das variações dos isótopos pesados nas duas fases (líquido e vapor), considerando-se

uma evaporação isotérmica e uma quantidade q_0 gramas de água inicial. O vapor é removido continuamente do sistema (vácuo) e considera-se também que o processo caminha vagarosamente de modo que haja equilíbrio na superfície. Considerando-se os seguintes símbolos:

- α = fator de fracionamento;
- q_0 = quantidade total de material em gramas;
- q = quantidade de material na fase líquida;
- μ = peso molecular dos isótopos pesados sobre o peso molecular dos isótopos normais ($HDO = 19/18$ e $H_2^{18}O = 20/18$);
- A_w = quantidade em gramas do componente pesado na fase líquida;
- A_v = quantidade em gramas do componente pesado na fase gasosa;
- a^0_w = quantidade inicial de isótopos pesados (em p.p.m.) na fase líquida;
- a^0_v = quantidade inicial de isótopos pesados (em p.p.m.) na fase gasosa;
- a_w = quantidade de isótopos pesados na fase líquida em um estágio arbitrário do processo (em p.p.m.);
- a_v = quantidade de isótopos pesados na fase gasosa em um estágio arbitrário do processo (em p.p.m.);
- a'_w = quantidade de isótopos pesados na fase líquida, resultante de um número infinito de condensações em um estágio arbitrário do processo (em p.p.m.);
- a'_v = quantidade de isótopos pesados na fase gasosa, resultante de um número infinito de evaporações em um estágio arbitrário do processo (em p.p.m.);

t = temperatura em $^{\circ}\text{C}$;
 T = temperatura absoluta em $^{\circ}\text{K}$;
 m = razão de saturação da mistura ou razão entre a massa de vapor d'água saturado e a massa de ar seco, com o qual o vapor d'água é associado;

em um estágio arbitrário do processo de evaporação,

$$A_w = \mu q a_w \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (3.1)$$

Considerando-se um número infinito de evaporações e remoção de vapor, a expressão acima é escrita assim,

$$dA_w = \mu (q da_w + a_w dq) \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (3.2)$$

Por outro lado, a variação em A_v é dada por,

$$dA_v = -\mu a' v dq \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (3.3)$$

A expressão 3.3 é igual a $-dA_w$, pois a variação na fase líquida corresponde a variação na fase gasosa. Desde que H_2^{16}O e H_2^{18}O ou HDO correspondem a uma solução ideal a relação abaixo é correta:

$$\alpha = \frac{a_w}{a'v} \quad \text{ou} \quad a'v = \frac{a_w}{\alpha} \quad (3.4)$$

Igualando 3.2 e 3.3 tem-se:

$$-\mu (q da_w + a_w dq) \cdot 10^{-6} \text{ g} = -\mu a' v dq \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

Substituindo-se a^v por 3.4:

$$- \cancel{q} da_w - \cancel{a} w dq = - \frac{a w}{\alpha} dq$$

$$- q da_w = - \frac{a w dq}{\alpha} + a w dq$$

$$q da_w = a w (1/\alpha - 1) dq$$

Integrando ambos os termos:

$$\int q da_w = \int a w (1/\alpha - 1) dq$$

Ou de outra forma:

$$\int \frac{da_w}{a_w} = (1/\alpha - 1) \int \frac{dq}{q}$$

Resolvendo, tem-se:

$$\left[\ln a_w \right]_{a_w^0}^{a_w} = (1/\alpha - 1) \left[\ln q \right]_q^{q_0}$$

$$\ln a_w - \ln a_w^0 = (1/\alpha - 1) (\ln q - \ln q_0)$$

$$\ln \frac{a_w}{a_w^0} = (1/\alpha - 1) \ln \frac{q}{q_0}$$

De outra maneira:

$$\frac{a_w}{a_w^0} = (q/q_0)^{1/\alpha - 1}$$

Fazendo $\frac{q}{q_0} = F_w$ tem-se finalmente:

$$\boxed{a_w = a_w^0 F_w (1/\alpha - 1)} \quad (3.5)$$

A fórmula 3.5. acima é chamada fórmula de Raleigh para o processo descrito, o qual é chamado "destilação de Rãleigh". A figura 3.1 mostra o aumento na quantidade de isótopos pesados na fase líquida (a_w) em relação a um estágio inicial arbitrário (a_w^0), em função de F_w (linhas cheias - 0°C e 20°C).

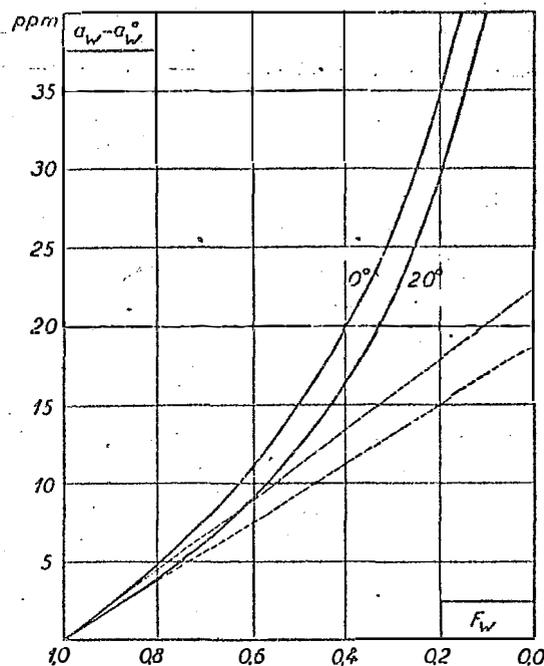


Figura 3.1 - Enriquecimento da fração remanescente, F_w , de um reservatório de água, durante a evaporação de Raleigh (linhas cheias) e durante uma evaporação em um sistema fechado de duas fases (linhas tracejadas), DANS GAARD (1961).

A equação que regula o processo de evaporação isotérmica pode também ser obtida em termos da quantidade de isótopos pesados na fase gasosa ou seja a_v . Considerando-se as equações 3.4 e 3.5 pode-se escrever

$$a_v = \frac{a_w^0}{\alpha} F_w (1/\alpha - 1) \quad (3.8)$$

Por sua vez, a_v pode ser obtido em função de a_w^0 , a partir da equação 3.7 abaixo, que é um balanço da quantidade de isótopos pesados,

$$A_v + A_w = \mu q_0 a_w^0 \cdot 10^{-6} \quad (3.7)$$

pois, o 2º membro desta equação, é a quantidade total inicial de isótopos pesados no líquido. Utilizando-se a equação 3.1 e analogamente a esta, a equação 3.8 abaixo,

$$A_v = \mu(q_0 - q) a_v \cdot 10^{-6} \quad (3.8)$$

pode-se substituir 3.1 e 3.8 em 3.7 obtendo-se,

$$\cancel{\mu(q_0 - q) a_v \cdot 10^{-6}} + \mu q_0 a_w \cdot 10^{-6} = \mu q_0 a_w^0 \cdot 10^{-6}$$

Resolvendo, tem-se:

$$q_0 a_w^0 = (q_0 - q) a_v + q a_w$$

Conhecendo-se o valor de a_w dado pela equação 3.5 tem-se:

$$q_0 a_w^0 = (q_0 - q) a_v + q a_w^0 F_w^{1/\alpha} \quad (1/\alpha - 1)$$

Finalmente:

$$a_v = a_w^0 \left(\frac{1 - F_w^{1/\alpha}}{1 - F_w} \right) \quad (3.9)$$

As linhas tracejadas mostradas na figura 3.1 representam processos de equilíbrio, nos quais o vapor não é removido do sistema. Nestes casos,

$$a_w - a_w^0 \longrightarrow a_w^0 \cdot \alpha \quad \text{para } F_w \longrightarrow 0$$

Voltando à equação 3.5, em termos de concentração e volume, esta pode ser escrita assim:

$$R_L = R^0_L F^{(1/\alpha - 1)} \quad (3.10)$$

R_L = concentração de D ou ^{18}O na fase líquida em um estágio arbitrário.

R^0_L = concentração inicial de D ou ^{18}O na fase líquida.

$F = V/V_0$ = fração do volume remanescente em um estágio arbitrário.

Finalmente, substituindo R por δ e sendo δ dado por,

$$\delta = \left(\frac{R}{R \text{ SMOW}} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad (3.11)$$

fica,

$$\delta_L + 1 = \frac{R}{R \text{ SMOW}}$$

$$\delta_L + 1 = (\delta_L^0 + 1) F^{(1/\alpha - 1)}$$

ou

$$\delta_L = (\delta_L^0 + 1) F^{(1/\alpha - 1)} - 1 \quad (3.12)$$

3.3. Condensação Isotérmica

Considerando-se o processo de Raleigh reverso, ou seja, uma condensação isotérmica em condições de equilíbrio --

brio, partindo de q_0 gramas de vapor com um conteúdo de isótopos pesados a^0_v , até $q_0 - q$ gramas de vapor com um conteúdo de isótopos pesados a_v , sendo o condensado removido continuamente (vácuo) da fase gasosa. As fórmulas que regem este processo podem ser derivadas das equações 3.5, 3.6 e 3.9, já deduzidas. Para isto, bastam-se ajustar os índices e usar a recíproca do fator de fracionamento, pois o vapor residual fica cada vez mais empobrecido com as consecutivas condensações, sendo F_v obtido assim:

$$F_v = \frac{q_0 - q}{q_0} = 1 - F_w \quad (3.13)$$

Analogamente à equação 3.5. tem-se:

$$a_v = a^0_v F_v (\alpha - 1) \quad (3.14)$$

Analogamente à equação 3.6. tem-se:

$$a'_w = \alpha a^0_v F_v (\alpha - 1) \quad (3.15)$$

Analogamente à equação 3.9 tem-se:

$$a_w = a^0_v \left(\frac{1 - F_v^\alpha}{1 - F_v} \right) \quad (3.16)$$

Se $a^0_v - a_v$ for plotado contra F_v , as curvas são semelhantes às curvas cheias da figura 3.1. De modo semelhante, as curvas tracejadas refletem $a^0_v - a_v$ como função de F_v para um processo de condensação em um sistema fechado de duas fases.

Tanto a evaporação, como a condensação de Rayleigh, não são reversíveis. Assim é que, a_w seria muito alto para a parte final da água no 1º processo (evapora-

ção), ao passo que a_w seria igual a αa_v^0 para a primeira pequena quantidade de água condensada no 2º processo (condensação).

3.4. Processos Não Isotérmicos

As fórmulas apresentadas anteriormente são estritamente verdadeiras, somente para os processos isotérmicos de Raleigh porque α depende da temperatura. Entretanto, $\alpha^{\delta} - 1$ bem como $\alpha^D - 1$ variam somente 1% por grau centígrado sobre o ponto de congelamento. Assim, nos processos não isotérmicos, as mesmas fórmulas são usadas (com ligeiras modificações), com a constante α igual ao seu valor médio na variação da temperatura em questão. Para o caso de condensação não isotérmica as fórmulas mais importantes 3.14 e 3.15, são escritas da seguinte maneira:

$$a_w = a_v^0 (m/m_0)^{\alpha - 1} \quad (3.17)$$

$$a'_w = \alpha a_v^0 (m/m_0)^{\alpha - 1} \quad (3.18)$$

ou seja, o fator F_v foi substituído por m/m_0 , onde m e m_0 são a razão de saturação da mistura a $t^{\circ}\text{C}$ e a $t_0^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Considerando-se alguns processos com condensação a partir de uma quantidade de ar saturado com resfriamento de $t_0^{\circ}\text{C}$ a $t^{\circ}\text{C}$ a fórmula 3.17 nos dá:

$$a_w - a_v^0 = a_v^0 [(m/m_0)^{\alpha - 1} - 1] \quad (3.19)$$

O valor de $a_w - a_v^0$ pode ser calculado também por integração numérica, porém os resultados são bastante aproximados daqueles obtidos pela expressão 3.19, para os

diversos processos de condensação possíveis como isobáricos, adiabáticos, etc. Os processos que ocorrem na natureza, via de regra, são mais complicados, pois, geralmente, os fenômenos de difusão e trocas moleculares são importantes, o que não será estudado no presente trabalho.

3.5. Fator α

Os fatores α_D para D e α_{18} para ^{18}O variam sensivelmente com a temperatura. DANSGAARD (1961) apresenta na figura 3.2 as determinações de α_{18} em função da temperatura, feitas por diversos autores.

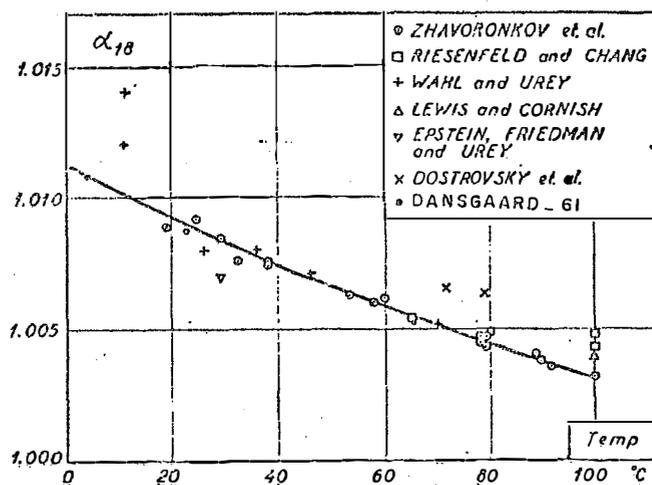


Figura 3.2 - Fator de fracionamento, α_{18} , como função da temperatura. A curva é a representação gráfica da equação 3.22, DANSGAARD (1961).

LEWIS & CORNISH (1933) foram os primeiros a determinar o fator α_{18} . Mais tarde, RIESENFELD & CHANG ... (1936), com base em trabalhos anteriores e nos trabalhos de WAHL & UREY (1935), apresentaram as fórmulas 3.20 e 3.21 para o cálculo de α_D e α_{18} .

$$\alpha_D = 0,86 \exp (130/RT) \quad (3.20)$$

$$\alpha_{18} = 0,987 \exp (13/RT) \quad (3.21)$$

Posteriormente, ZHAVORONKOV et alii (1955), estudaram extensivamente o fator α_{18} , com temperaturas variando de 15 a 100°C e encontraram a fórmula representada pela equação 3.22, a qual é mostrada graficamente na figura 3.2.

$$\alpha_{18} = 0,9822 \exp (15,778/RT) \quad (3.22)$$

ou

$$\log \alpha_{18} = 3,449 \frac{1}{T} - 0,00781$$

Os métodos usados nas determinações de α utilizaram processos em equilíbrio a baixas pressões ou seja destilações de Raleigh.

Como o fator α é o responsável pelas variações nas concentrações de D e 18_0 , a tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos por MERLIVAT et alii (1963) e ZHAVORONKOV et alii (1956) que estudaram experimentalmente tais variações em um intervalo de -20°C a 100°C. Tais variações evidenciam a importância do fator α .

Tabela 3.1 - Variação do coeficiente de fracionamento líquido-vapor com a temperatura, para o deutério, MERLIVAT et alii (1963) e para o oxigênio-18, ZHAVORONKOV et alii (1956).

| T ^o C | D | 18 _O |
|------------------|--------|-----------------|
| 100 | 1,0033 | 1,028 |
| 80 | 1,0045 | 1,037 |
| 60 | 1,0058 | 1,046 |
| 40 | 1,0074 | 1,060 |
| 20 | 1,0091 | 1,079 |
| 0 | 1,0111 | 1,106 |
| - 10 | 1,0123 | 1,123 |
| - 20 | 1,0135 | 1,146 |

4- MATERIAL E MÉTODO

4.1. Escolha das Cidades e Rios

Para o estudo das concentrações de deutério e oxigênio-18 nas águas de chuva, foram escolhidas 14 cidades de M. Gerais, 12 cidades de S. Paulo e 7 cidades do Paraná. As cidades de Minas Gerais pertencem à rede do 5º distrito de meteorologia (5º DISME - M.A.) com sede em Belo Horizonte; as cidades de São Paulo pertencem ao 7º distrito de meteorologia (7º DISME - M.A.), com sede em São Paulo e à secretaria da Agricultura com sede em Campinas; as cidades do Paraná pertencem à secretaria da Agricultura com sede em Curitiba. Na escolha, procurou-se utilizar uma cidade representativa de cada região fisiográfica do Estado, considerando-se as condições de clima, altitude e latitude principalmente. As tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 indicam as cidades estudadas e algumas características.

Para o estudo das concentrações de deutério e oxigênio-18 das águas de rios, foram escolhidos 6 rios de Minas Gerais, 4 rios de São Paulo e 1 rio do Paraná. A escolha recaiu nos rios de maior volume d'água ou de maior importância, como o caso do rio Sapucaí Grande que, apesar de não ter grande volume d'água, pode ser de interesse para os trabalhos no vale do Sapucaí (convênio DNOS-ESAL). A tabela 4.4 apresenta os rios estudados e a localização das amostragens.

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam as respectivas localizações, dentro dos estados, dos pontos onde foram coletadas águas de chuva e água de rios.

Tabela 4.1 - Cidades estudadas do estado de M. Gerais com algumas características: IBGE (1972), 5º DISME (15), clima classificado pelo autor.

| Nº Cidades | Clima (Köpen) | Altitude (m) | Latitude (sul) | Longitude (O.G.) |
|--------------------|---------------|--------------|----------------|------------------|
| 1. Lavras | Cwa | 910 | 21°14' | 45°00' |
| 2. Belo Horizonte | Cwa | 850 | 19°56' | 43°56' |
| 3. Montes Claros | Aw | 646 | 16°43' | 43°13' |
| 4. São Francisco | Aw | 440 | 15°57' | 44°52' |
| 5. João Pinheiro | Aw | 760 | 17°42' | 46°10' |
| 6. Uberaba | Aw | 743 | 19°46' | 47°56' |
| 7. Poços de Caldas | Cwb | 1.186 | 21°47' | 46°34' |
| 8. Água Limpa | Cwa | 414 | 21°33' | 43°06' |
| 9. Teófilo Otoni | Aw | 356 | 17°51' | 41°30' |
| 10. G. Valadares | Aw | 277 | 18°51' | 41°56' |
| 11. Araçuaí | Aw | 284 | 16°51' | 41°59' |
| 12. São Lourenço | Cwa | 872 | 22°06' | 45°01' |
| 13. Bambuí | Cwa | 661 | 20°00' | 45°59' |
| 14. Viçosa | Cwa | 690 | 20°45' | 42°51' |

4.2. Coleta das Amostras

A coleta das amostras das águas de chuva foi feita nos pluviômetros convencionais. Do primeiro ao último dia de cada mês, toda água do pluviômetro (após a medição nos dias de chuva) foi guardada em um garrafão hermeticamente fechado. No final do mês tirou-se uma alíquota representativa da média mensal e que posteriormente foi enviado ao CENA para análises, em um vidro (±31 ml) próprio bem fechado.

Tabela 4.2 - Cidades estudadas do estado de S. Paulo com algumas características. Fonte : SALATI et alii (1972a), 7º DISME (16) e I.A.C. (30).

| Nº | Cidades | Clima (Köpen) | Altitude (m) | Latitude (sul) | Longitude (O.G.) |
|----|------------------|------------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| 1 | Campos do Jordão | Cfb | 1.600 | 22 ^o 44' | 45 ^o 35' |
| 2 | Mococa | Aw | 665 | 21 ^o 27' | 47 ^o 00' |
| 3 | Pindamonhangaba | Cwa | 570 | 22 ^o 55' | 45 ^o 25' |
| 4 | Pariquera-Açú | Af | 25 | 24 ^o 35' | 47 ^o 50' |
| 5 | Ribeirão Preto | Aw | 621 | 21 ^o 11' | 47 ^o 43' |
| 6 | Tatui | Cfa | 600 | 23 ^o 21' | 47 ^o 51' |
| 7 | São Paulo | Cfb | 795 | 23 ^o 30' | 46 ^o 37' |
| 8 | Cananéia | Cfa | 3 | 25 ^o 00' | 47 ^o 55' |
| 9 | Ubatuba | Af | 8 | 23 ^o 26' | 45 ^o 04' |
| 10 | Pindorama | Aw | 562 | 21 ^o 10' | 48 ^o 54' |
| 11 | Junqueirópolis | Aw | 670 | 21 ^o 30' | 51 ^o 30' |
| 12 | Piracicaba | Cfa | 574 | 22 ^o 43' | 47 ^o 38' |

Tabela 4.3 - Cidades estudadas do estado do Paraná com algumas características. Fonte: S.A.P. (43), ... U.F.P. (46).

| Nº | Cidades | Clima (Köpen) | Altitude (m) | Latitude (sul) | Longitude (O.G.) |
|----|---------------|------------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| 1 | Cambará | Cwa | 432 | 23 ^o 06' | 50 ^o 02' |
| 2 | Morretes | Af | 10 | 25 ^o 29' | 48 ^o 50' |
| 3 | Florestal | Cfb | 810 | 25 ^o 22' | 50 ^o 26' |
| 4 | Vila Velha | Cfb | 880 | 25 ^o 15' | 50 ^o 02' |
| 5 | Piraquara | Cfb | 930 | 25 ^o 25' | 49 ^o 09' |
| 6 | Apucarana | Cwa | 980 | 23 ^o 30' | 51 ^o 12' |
| 7 | Foz do Iguaçu | Cfa | 173 | 25 ^o 33' | 54 ^o 34' |

As amostras das águas de rios foram coletadas a proximadamente no dia 15 de cada mês, no meio do rio, a uma pequena profundidade (\pm 30 cm). Para cada mês foi utilizada uma alíquota (\pm 31 ml) que, acondicionada em um vidro bem fechado foi posteriormente enviada ao CENA para análises.

Tabela 4.4 - Rios estudados e localização das amostragens.

| Nº | Rios | Estado | Município | Local |
|----|----------------|--------|---------------|-----------------|
| 1 | Grande | M.G. | Bom Sucesso | Macaia |
| 2 | Sapucaí Grande | M.G. | S.G. Sapucaí | S.G. Sapucaí |
| 3 | São Francisco | M.G. | S. Francisco | S. Francisco |
| 4 | Doce | M.G. | G. Valadares | G. Valadares |
| 5 | Araçuaí | M.G. | Araçuaí | Araçuaí |
| 6 | Paranaíba | M.G. | - | Porto A. Castro |
| 1 | Paraíba | S.P. | Jacareí | Jacareí |
| 2 | Grande | S.P. | - | Porto Rondon |
| 3 | Paraná | S.P. | - | Porto Oficial |
| 4 | Piracicaba | S.P. | Piracicaba | Piracicaba |
| 1 | Iguaçu | PR. | Foz do Iguaçu | Parque Nacional |

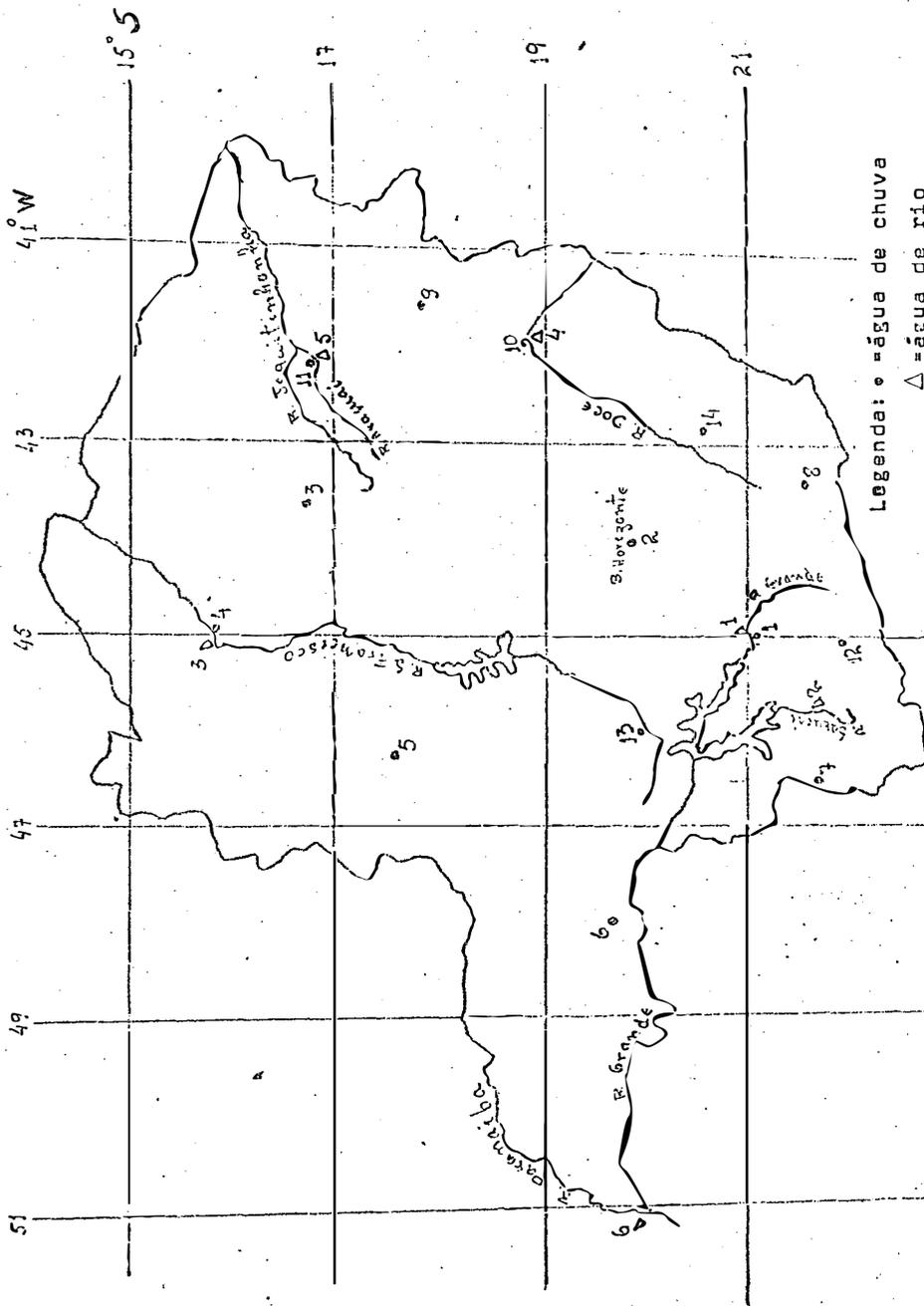


Figura 4.1- Localização dos pontos onde foram coletadas amostras de águas de chuva e de rios, no estado de M. Gerais. Os números correspondem às respectivas numerações das localidades contidas nas tabelas 4.1 (chuva) e 4.4 (rio).

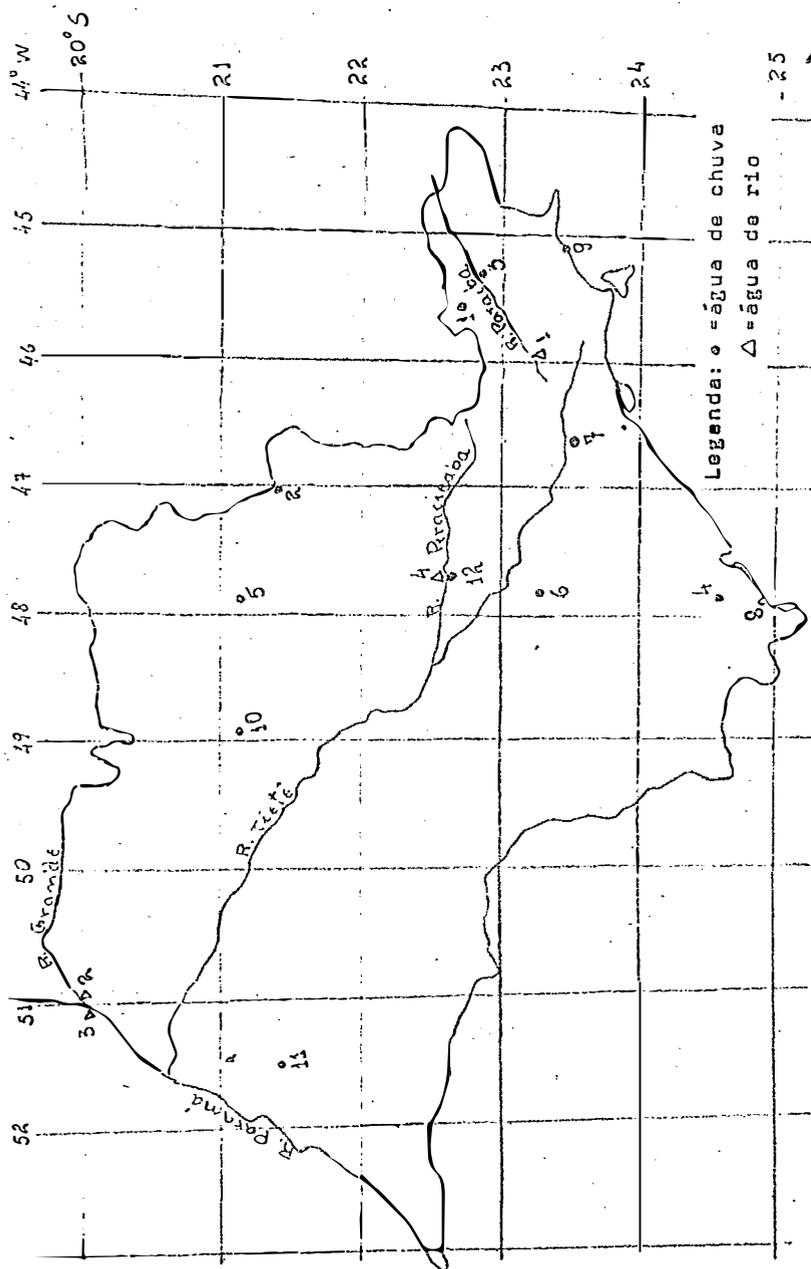


Figura 4.2- Localização dos pontos onde foram coletadas amostras de águas de chuva e de rios, no estado de S. Paulo. Os números correspondem as respectivas numerações das localidades contidas nas tabelas 4.2 (chuva) e 4.4 (rio).

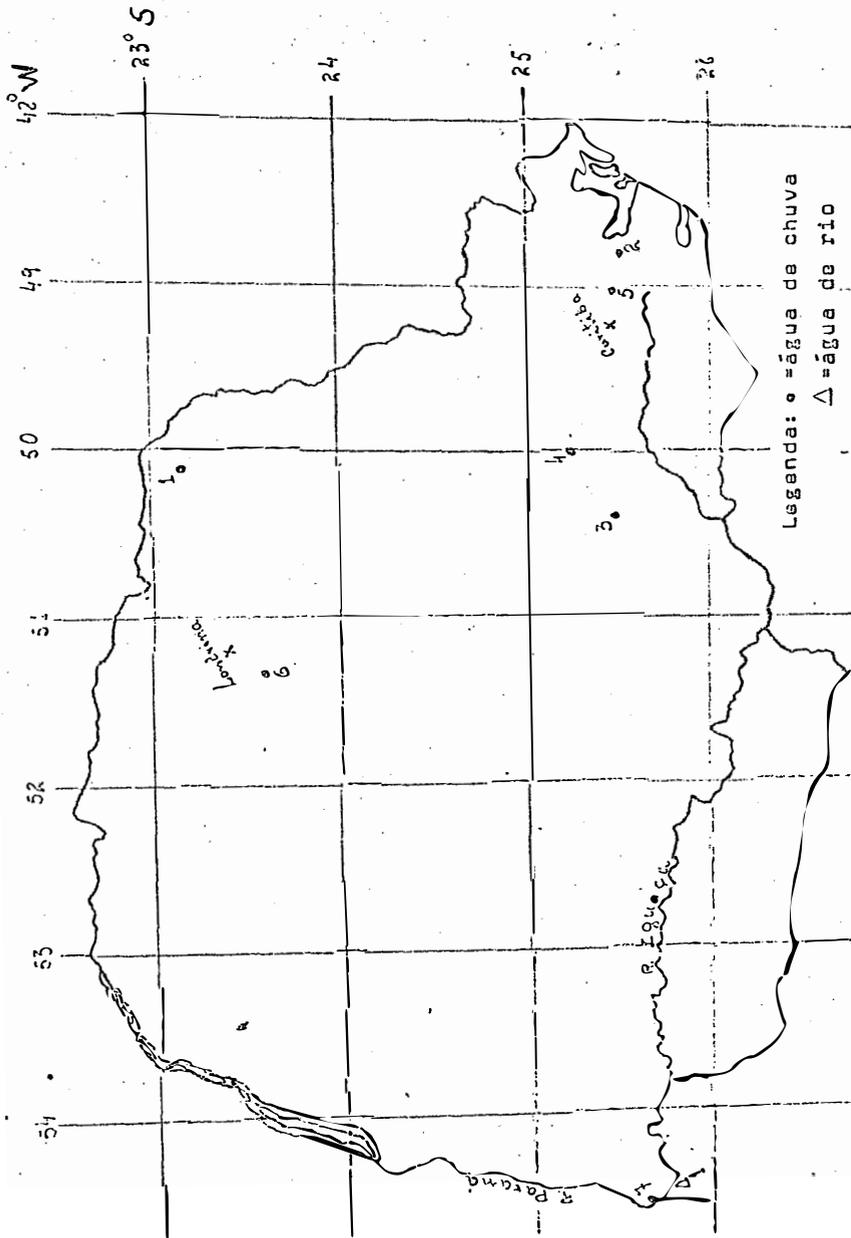


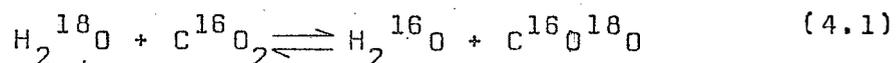
Figura 4.3- Localização dos pontos onde foram coletadas amostras de águas de chuva e de rios, no estado do Paraná. Os números correspondem às respectivas numerações das localidades contidas nas tabelas 4.3 (chuva) e 4.4 (rio).

4.3. Preparo das Amostras

O preparo das amostras para a determinação das concentrações de D e ^{18}O foi realizado nos laboratórios do CENA.

4.3.1. - Oxigênio

Para a análise do oxigênio-18, as amostras foram preparadas segundo o método do equilíbrio isotópico entre a água e o dióxido de carbono, proposto por EPSTEIN & MAYEDA (1953). A reação 4.1 descreve a troca isotópica.



Após o equilíbrio, o ^{18}O contido no CO_2 é igual ao ^{18}O contido na H_2O multiplicado por um fator α . Este fator (não confundir com o fracionamento isotópico) depende da temperatura em que ocorre a troca isotópica. BOTTINGA & CRAIG (1968) determinaram o valor de α a várias temperaturas e verificaram que tais valores obedecem à equação 4.2. A tabela 4.5 apresenta os valores de α para diferentes temperaturas, encontrados pelos autores acima.

$$\left(\frac{\alpha_T}{\alpha_{25}} - 1 \right) 10^{-3} = 5,112 - 0,214t + 0,00041t^2 \quad (4.2)$$

Tabela 4.5 - Valores de α para diferentes temperaturas, BOTTINGA & CRAIG (1968).

| Temperatura - °C | α - medido |
|------------------|-------------------|
| 0 | 1,04606 |
| 2 | 1,04564 |
| 15 | 1,04283 |
| 25 | 1,04075 |
| 35 | 1,03881 |
| 44,7 | 1,03696 |

No CENA, a reação de troca isotópica é realizada à temperatura de 25,6°C para a qual $\alpha = 1,04065$.

A técnica de preparo das amostras, utilizada no CENA, é descrita a seguir, com auxílio das figuras 4.4 e 4.5. Em um balão de 100 ml colocam-se 5 ml de água e uma gota de ácido sulfúrico concentrado. Este balão é conectado em um sistema de vácuo (bomba mecânica e de difusão). Congela-se a amostra (gelo sêco) e faz-se pré-vácuo e vácuo para retirada de todo o ar existente. A seguir, uma pequena quantidade de CO₂ (correspondente a \pm 50 torr) é admitida no sistema para lavagem e, logo após, faz-se vácuo novamente. A seguir, admite-se CO₂ em quantidade suficiente para 10 amostras (\pm 300 torr) e neste ponto as torneiras dos balões devem estar abertas. Fecha-se o sistema de admissão do CO₂ e utiliza-se um "trap" de nitrogênio líquido para congelar todo o CO₂ em um tubo de vidro soldado no sistema, próximo à entrada do CO₂. Quando todo CO₂ estiver congelado (o que é visto pela pressão que cai

a zero) faz-se novo vácuo, retira-se em seguida o "trap" de nitrogênio líquido e o CO_2 expandirá em todo sistema, penetrando nos balões (que ainda estão congelados), atingindo a pressão inicial prevista. Finalmente, as torneiras dos balões são fechadas e estes são levados para o banho, cuja temperatura permanece o mais constante possível nos $25,6^\circ\text{C}$, durante um tempo mínimo de 14 horas, sob agitação constante, normalmente de um dia para outro (esquema mostrado na figura 4.4).

Após o tempo necessário para que haja a troca isotópica, cada balão é retirado do banho e levado ao sistema de extração de CO_2 mostrado na figura 4.5. Por um sistema de vácuo, um medidor de pressão de Hg e "traps" de congelamento (N líquido), certa quantidade de CO_2 (suficiente para análise) do balão é transferido para outro balão que é levado ao espectrômetro para análise.

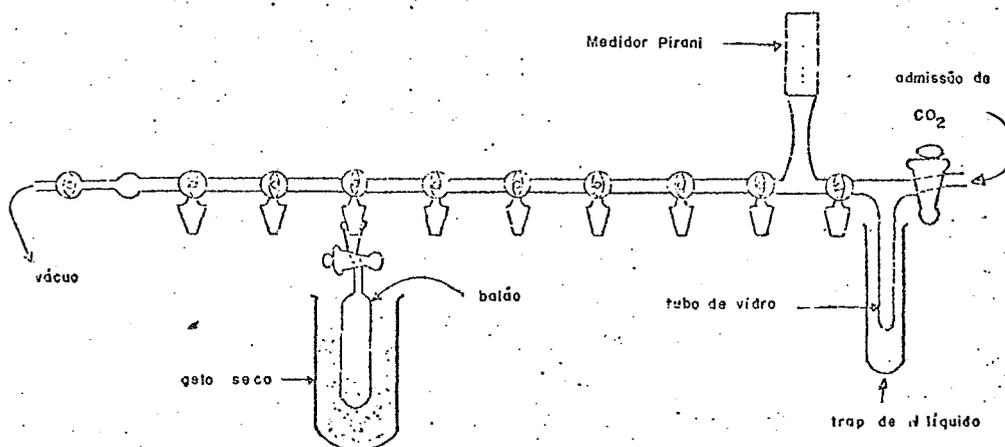


Figura 4.4- Sistema de admissão de CO_2

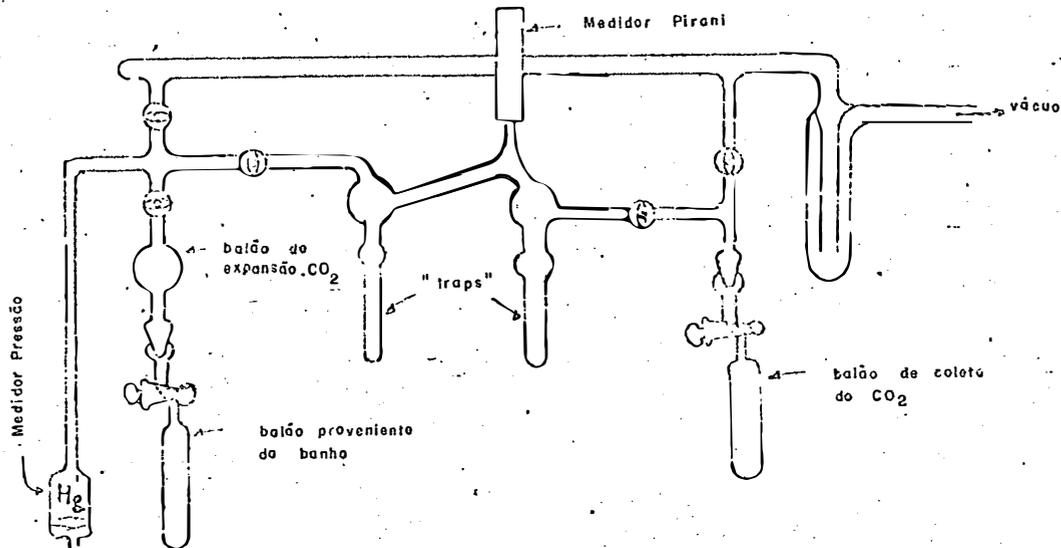


Figura 4.5 - Sistema para extração do CO_2

4.3.2. Deutério

O preparo das amostras para análise do conteúdo de deutério é baseado no método de FRIEDMAN (1953) e modificado por MATSUI et alii (1971). Este método consiste em passar vapor d'água sobre urânio metálico (reductor) aquecido à temperatura de 600°C ou mais. O sistema usado é mostrado na figura 4.6 e a técnica de preparo é descrita a seguir. Inicialmente colocam-se $7\mu\text{l}$ de água em um capilar, fechando-o em seguida. Depois de feito vácuo da ordem de 10^{-3} torr (medidor M) em todo o sistema, o capilar é colocado no tubo de admissão A, fazendo-se vácuo novamente. Fecha-se a torneira 1 (as demais estão fechadas) e gira-se o conjunto G, sendo o capilar quebrado na saliência S. Abre-se a torneira 2 e coloca-se um "trap" de nitrogênio líquido T, por 10 minutos, envolvendo o tubo H, fazendo com que todo o vapor d'água se congele neste tubo. Deste modo, o ar que foi introduzido com o capilar juntamente

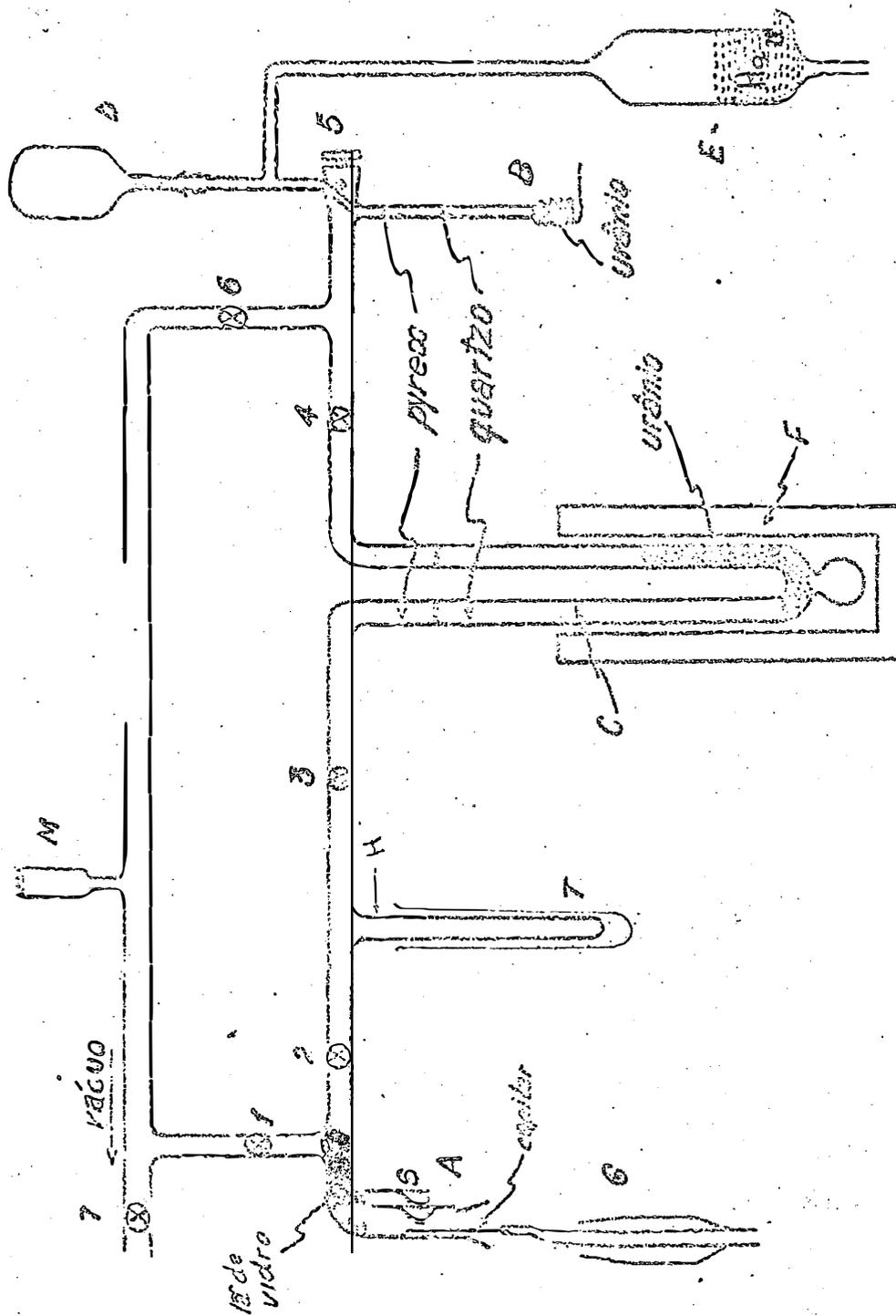


Figura 4.6- Sistema de decomposição da água pelo método do urânio metálico.

com a água, pode ser retirado fazendo-se vacuo novamente, até 10^{-3} torr. Retira-se o "trap" de nitrogênio líquido, fecha-se a torneira 2 e abrem-se as torneiras 3, 4, 5. Com isso, o vapor d'água, partindo de H, vai encontrar o tubo C em forma de U que contém urânio metálico, aquecido à temperatura de $700^{\circ}\text{C} \pm 20$ (forno F). Haverá uma reação, formando-se óxido de urânio e desprendendo-se hidrogênio (o urânio metálico não forma nenhum composto hidratado a temperaturas superiores a 500°C). O hidrogênio gasoso formado caminha até a "bomba de urânio" B (a torneira 5 está numa posição em que o hidrogênio só passa para a bomba de urânio) que nesse momento está à temperatura ambiente, formando hidreto de urânio ou UH_3 . O tempo necessário para uma completa reação é de 20 minutos. Findo este tempo, modifica-se a posição da torneira 5 de modo que dê passagem somente para a bomba Toepler E, fechando-se a torneira 4. Aquece-se o urânio de B e o hidrogênio desprende-se, expandindo-se para a bomba Toepler. Depois de 5 minutos, modifica-se novamente a posição da torneira 5, fechando-a. Abre-se a torneira do balão coletor D e, pela elevação manual do nível de mercúrio de E, leva-se o hidrogênio até o balão coletor D, que é fechado e conduzido ao espectrômetro para análise.

4.4. Análise das Amostras

As análises das amostras de água para determinação das concentrações de D e ^{18}O foram feitas nos espectrômetros de massa. Para análise de D foi utilizado o modelo GD-150 da Varian-Mat e para análise de ^{18}O foi utilizado o modelo CH-4 da Varian-Mat.

4.4.1. Espectrômetro de Massa

Um espectrômetro de massa é constituído geralmente das seguintes partes: sistema de admissão, sistema de injeção, câmara de ionização, sistema de aceleração de ions, sistema analisador, sistema coletor, sistema de balanceamento e sistema de vácuo.

a) Sistema de admissão

Pelo sistema de admissão, a amostra é introduzida no aparelho, em forma de gás.. O sistema é composto de 2 partes: uma para admitir a amostra e outra para admitir a referência. Nas medidas das variações das "razões isotópicas" (como é o caso de análise de D e ^{18}O), admite-se alternadamente, ora a amostra, ora a referência. Quando se trata de "análise de pico", somente a amostra é admitida em uma das partes do sistema. A figura 4.7. mostra o esquema dos sistemas de admissão e injeção. Para a análise de D, o espectrômetro GD-150 sofreu uma modificação no sistema de admissão, sendo utilizado um circuito de bombeamento com mercúrio e através deste circuito admite-se ora a amostra, ora a referência.

b) Sistema de injeção

Consta de um dispositivo que permite jogar o gás para a câmara de ionização através de capilares. Quando o dispositivo de injeção está aberto para a amostra, permanece fechado para a referência.

c) Câmara de ionização

Na câmara de ionização, o gás a ser analisado é bombardeado por um feixe de elétrons (corrente da ordem de μA) emitido por um filamento de tungstênio submetido a uma certa diferença de potencial ($\pm 100\text{ V}$). O gás é então ionizado. A emissão termoiônica é regida pela equação 4,3 de RICHARDSON-DUSHMAN:

$$J = AT^2 e^{-W/KT} \quad (4.3)$$

sendo,

J = corrente por unidade de área - ampéres/cm²

A = constante - depende da fonte

W = função de trabalho - eV

K = constante de BOLTZMANN - $8,62 \times 10^{-5}$ eV/°K

T = temperatura absoluta - °K

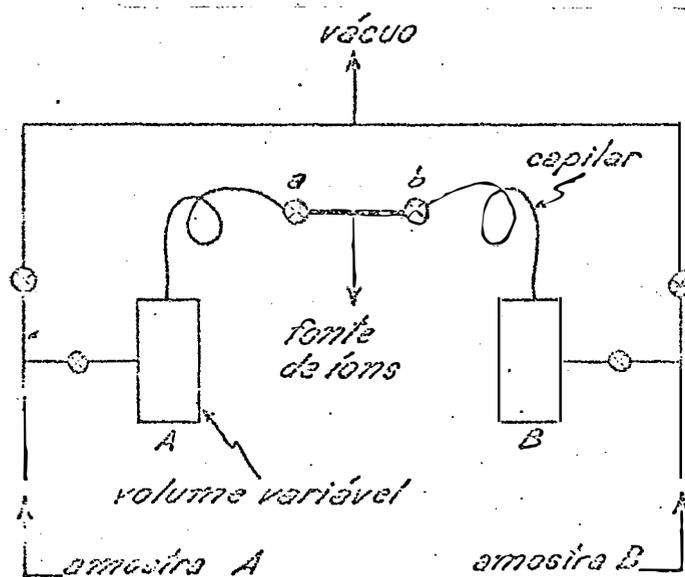


Figura 4.7 - Sistema duplo de admissão de amostra do espectrômetro de massa.

O esquema geral de um espectrômetro de massa contendo câmara de ionização (A), sistema de aceleração e focalização de íons (B), sistema analisador (C) e sistema coletor (D), é mostrado na figura 4.8.

d) Sistema de Aceleração de Íons

Os íons formados na câmara de ionização são acelerados através de um potencial eletrostático (lentes eletrostáticas) para adquirirem energia. Os íons que saem do sistema de aceleração e penetram no sistema analisador, possuem momentos iguais (massa x velocidade) mas diferem quanto à relação massa/carga. Tal sistema serve também para focalização dos íons de modo que penetrem perpendicularmente às linhas de força do campo magnético.

e) Sistema Analisador

O sistema analisador é constituído por um certo número de linhas de força de um campo magnético conforme figura 4.9. Uma partícula com velocidade v , acelerada por um potencial V , penetrando perpendicularmente às linhas de força de um campo magnético, sofrerá um desvio devido a força F_m , percorrendo uma trajetória em forma de círculo de raio R . A força F_m devida ao campo magnético é contrabalançada pela força centrípeta F_c da partícula. A energia que a partícula adquire devido ao potencial de aceleração é:

$$E = qV = (1/2) \cdot Mv^2 \quad (4.4)$$

Sendo q a carga da partícula de massa M e H a intensidade do campo magnético, a força F_m é calculada pelo produto vetorial da velocidade e campo magnético, ou

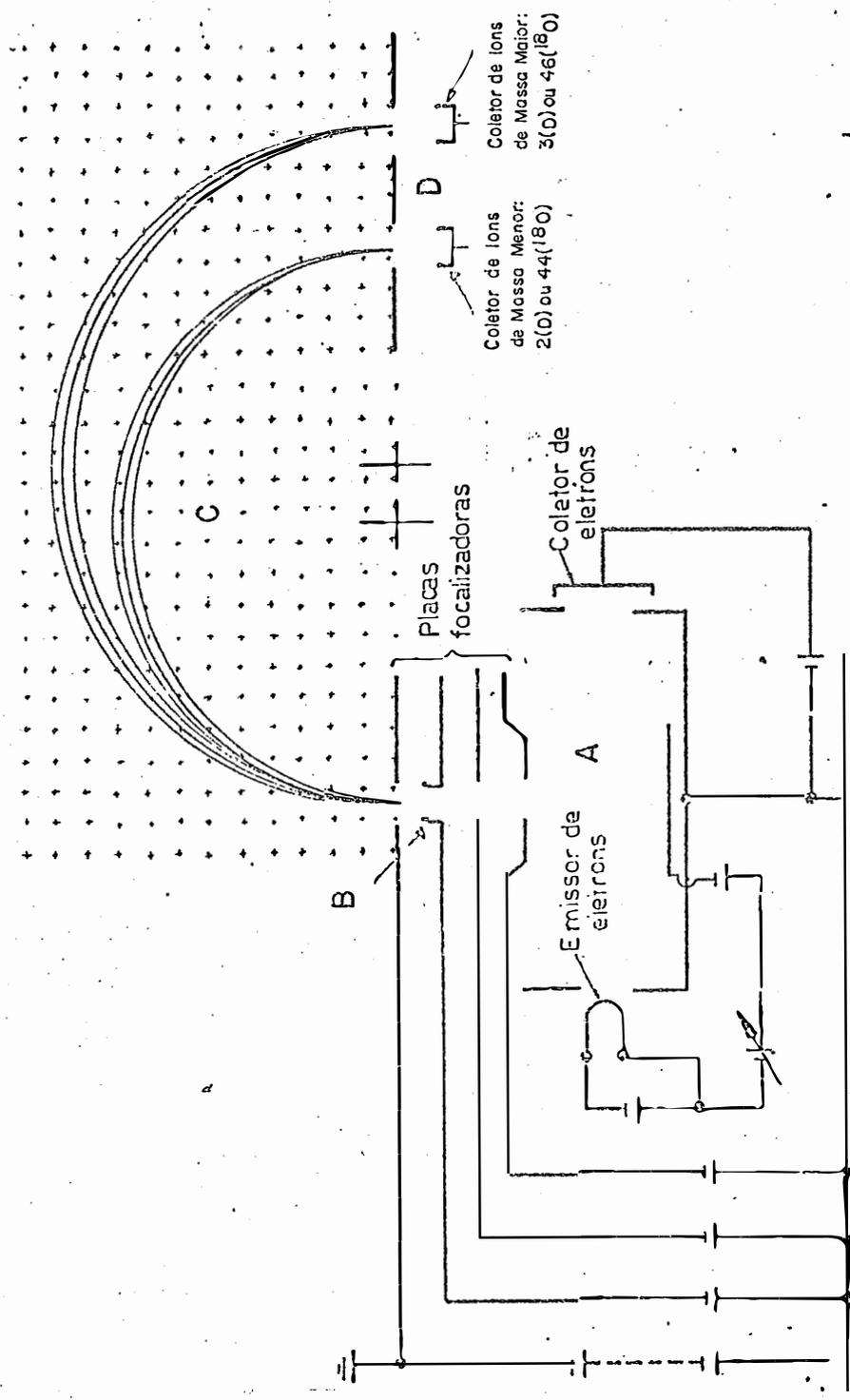


Figura 4.8- Esquema representativo de um espectrômetro de massa.

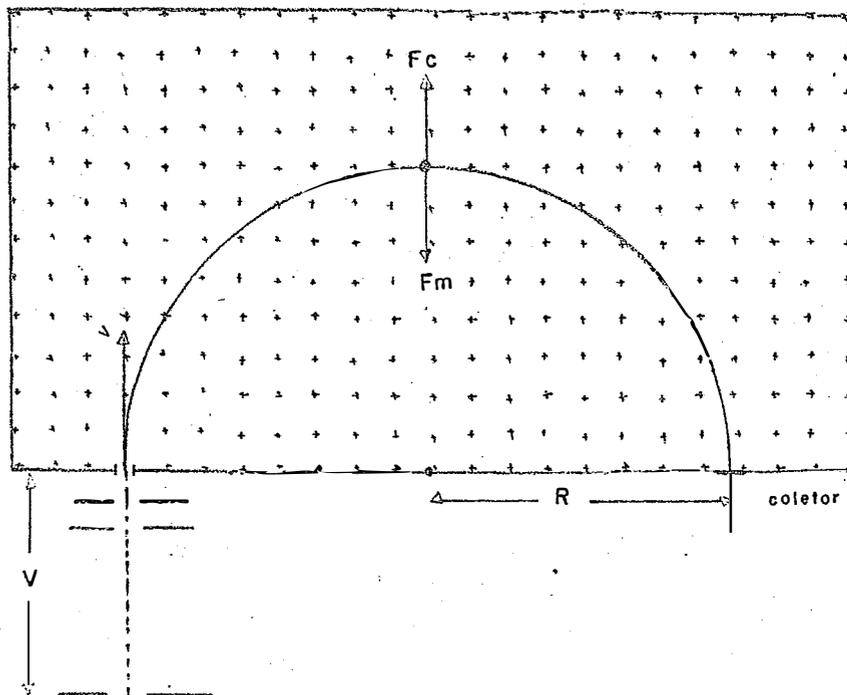


Figura 4.9 - Sistema analisador.

seja,

$$(v \wedge H) q = F_m \quad (4.5)$$

onde o módulo de $|F_m|$ será:

$$|F_m| = q v H \sin \theta \quad (4.6)$$

sendo θ o ângulo que o vetor velocidade faz com o vetor campo magnético. Se a partícula penetra perpendicularmente às linhas de força, tem-se que $\sin 90^\circ = 1$ e a expressão 4.6 fica reduzida a

$$F_m = q v H \quad (4.7)$$

Por outro lado, a força centrípeta é dada pela expressão:

$$F_c = Mv^2/R \quad (4.8)$$

Para que a trajetória seja um círculo, $F_c = F_m$ e resolvendo-se o sistema de equações abaixo,

$$\begin{cases} qV = 1/2 Mv^2 \longrightarrow \text{equação 4.4} \\ HqR = Mv \longrightarrow \text{igualando 4.7 e 4.8} \end{cases}$$

tem-se que:

$$\frac{M}{q} = \frac{H^2 R^2}{2V} \quad (4.9)$$

Nota-se que o raio de curvatura R é uma função da razão M/q , do potencial V e do campo magnético H . Quando o potencial de aceleração é dado em volts, a intensidade do campo magnético em Gauss, a massa do ion em unidade atômica de massa (u.a.m.), a carga do ion em termos de n° de elétrons e o raio de curvatura em cm, usa-se a fórmula simplificada 4.10.

$$\frac{M}{q} = \frac{4.82 \cdot 10^{-5} H^2 R^2}{V} \quad (4.10)$$

Deste modo, ions de diferentes massas e cargas iguais, podem ser separados e focalizados ajustando-se V e (ou) H .

f) Sistema Coletor

Os ions desviados pelo campo magnético são coletados por placas colocadas a diferentes distâncias. Fei-

xes de ions com mesmo valor M/q chegam na mesma placa. Na determinação da razão isotópica, como é o caso das análises de D e ^{18}O , utilizam-se dois coletores: um coletor para ions de menor massa (massa 2 para análise de D e massa 44 para análise de ^{18}O) e outro coletor para ions de massa maior (massa 3 para análise de D e massa 46 para análise de ^{18}O). Isto porque para análise de D utiliza-se diretamente o gás hidrogênio e para análise de ^{18}O utiliza-se o CO_2 conforme item 4.3.1. Na análise de D, as espécies iônicas quantitativamente mais importantes são: H_2^+ , H_3^+ e HD^+ . Nota-se que para o coletor de massa 3, contribuem apreciavelmente duas espécies iônicas H_3^+ e HD^+ de modo que a medida obtida no espectrômetro é proporcional à relação $(\text{H}_3^+ + \text{HD}^+)/\text{H}_2^+$. Contudo, quando $\text{D} \ll \text{H}_2$, tal dificuldade pode ser sanada aplicando-se a lei de KIRSHENBAUN (1951) pois $\text{H}_3^+/\text{H}_2^+$ será constante, mantendo-se constante as condições na fonte de ionização. Recentemente, COPLEN & CLAYTON (1973) têm utilizado, para análise de D, um espectrômetro de massa com duplo coletor cicloidal, que pode separar o ion HD^+ do ion H_3^+ .

g) Sistema de Balanceamento

Consta de um circuito eletrônico com amplificadores e potenciômetro. Na análise de gases pelo método nulo (razão isotópica) funcionam dois circuitos de amplificação. Uma pequena parte da corrente corresponde ao ion mais abundante (após amplificação) é jogada contra a corrente correspondente ao ion menos abundante, anulando-a. Isto é feito ajustando-se um potenciômetro. Pela leitura no potenciômetro pode-se saber a relação entre as duas correntes, as quais são proporcionais aos respectivos ions de massas diferentes. A figura 4.10 mostra o esquema de

um circuito de balanceamento.

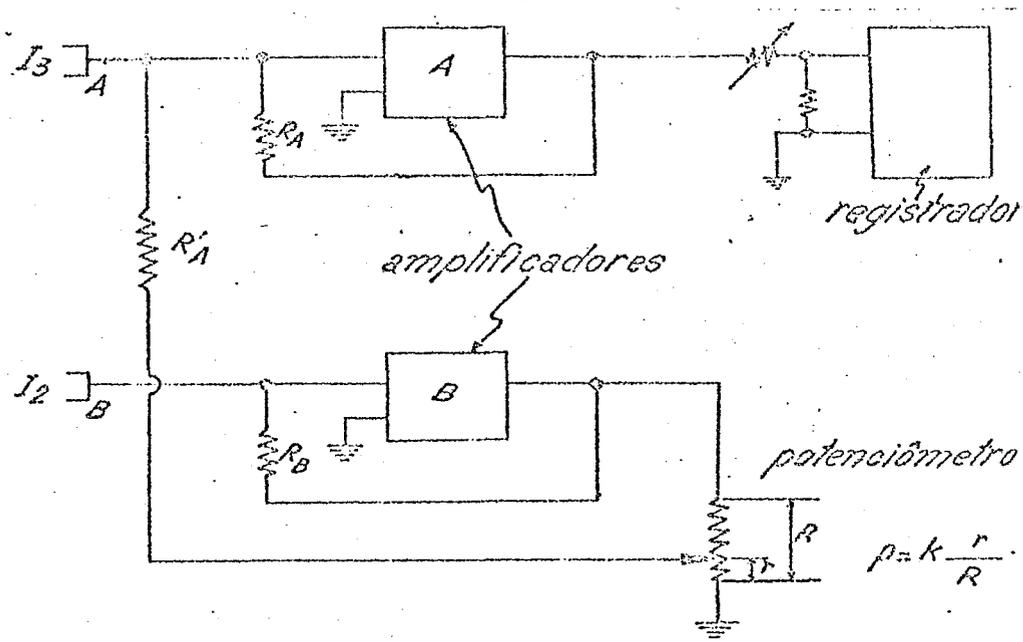


Figura 4.10 - Circuito de balanceamento para o método nulo.

4.4.2. Características dos Espectrômetros Usados

O espectrômetro CH-4, usado na análise de $^{18}\text{O}_a$ apresenta as seguintes características: setor magnético com ângulo de 60° , pressão de CO_2 na câmara de ionização da ordem de 2×10^{-6} torr, feixe de elétrons ionizantes na fonte $40 \mu\text{A}$, voltagem de aceleração 3.000V , raio de curvatura $22,9 \text{ cm}$, desvio padrão dos valores melhor que $0,2\%$.

O espectrômetro GD-150, usado na análise de D , apresenta as seguintes características: analisador com de flexão de 180° , energia dos elétrons ionizantes variando de 6 a 105 eV , campo magnético constante igual a 3.850 Gauss, potencial de aceleração variável entre 60 e 1500V , após focalização os raios de curvatura são iguais a $2,0 \text{ cm}$

e 5,0 cm para os ions de massa menor (2) e maior (3) respectivamente, desvio padrão dos valores melhor que 2,0%o.

4.5. Procedimento Para Análise e Cálculos

Na análise de relação isotópica utilizada para os cálculos de δD e δ^{18} , os ions de massa menor (2 ou 44) e os ions de massa maior (3 ou 46) são coletados simultaneamente em coletores separados. As correntes são amplificadas independentemente e uma fração da corrente correspondente ao feixe de ions mais abundante (UB) é utilizada para anular a corrente produzida pelo feixe de ions menos abundante (UA) conforme figura 4.10. A diferença UA-pUB é medida e registrada. Como se utiliza o método nulo,

$$UA - pUB = 0$$

ou

$$p = \frac{UA}{UB} \quad (4.11)$$

sendo:

p - fator de resistência pelo qual a corrente de ions do isótopo mais abundante é multiplicada ($0 < p < 1$)

4.5.1. Determinação da Sensibilidade

Para se determinar a sensibilidade da análise (mm/1%o) admite-se inicialmente a amostra padrão e faz-se um ajuste do potenciômetro (figura 4.10) até atingir o ponto mais próximo de um referencial que corresponde a zero do amplificador A, anotando-se a leitura do potenciôme

tro. A seguir, modifica-se o potenciômetro de algumas unidades, obtendo-se, no gráfico, um traçado um pouco distante do primeiro traçado obtido com a leitura inicial do potenciômetro. Procede-se dessa maneira 5 ou 6 vezes conforme o gráfico da figura 4.11, obtido por TRIVELIN et alii (1973). Medindo-se as distâncias entre um traçado e outro, calcula-se o valor médio Δs dessas medidas.

$$\Delta s = \frac{ba + bc + dc + de}{4} \quad (4.12)$$

Considerando-se os valores da figura 4.11

$$\Delta s = \frac{54,5 + 52,0 + 53,5 + 54,5}{4} = 53,62 \text{ mm}$$

Sabendo-se que $\delta\%$ é calculado por,

$$\delta\% = \frac{0,5466 - 0,5456}{0,5456} \times 1000$$

$$\delta\% = 1,83\%$$

determina-se a sensibilidade S pela fórmula 4.13.

$$S = \frac{\Delta s}{\delta\%} \quad (4.13)$$

Para os dados considerados,

$$S = \frac{53,62}{1,83} = 29,25 \text{ mm}/1\%$$

4.5.2. Cálculo de $\delta\%$

A análise é feita comparando-se a amostra em estudo com uma referência, utilizando-se para isso o sistema de admissão duplo de fluxo viscoso da figura 4.7. Controlando-se as torneiras a e b pode-se introduzir ora a referência, ora a amostra na câmara de ionização. Ajustando-se convenientemente o potenciômetro, obtém-se um gráfico semelhante ao da figura 4.12, TRIVELIN et alii (1973). Os valores de $\delta\%$ são calculados pela equação 4.14.

$$\delta\% = \frac{R_{am} - R_{ref}}{R_{ref}} \times 1.000 \quad (4.14)$$

R_{am} e R_{ref} são as leituras do potenciômetro para amostra e referência respectivamente, no ponto nulo da ponte de medida. A equação 4.14 poderia ser usada diretamente, se, no gráfico, os traçados da amostra e da referência estivessem exatamente numa mesma linha. Como isto normalmente não acontece, há necessidade de se fazer uma correção, acrescentando-se ao valor $\delta\%$ da equação 4.14, um valor $\delta i\%$ obtido pela equação 4.15.

$$\delta i\% = \frac{\Delta m}{S} (\%) \quad (4.15)$$

Nesta, Δm é calculado da mesma maneira que Δs (equação 4.12) e S é a sensibilidade. Considerando-se os valores da figura 4.12 calcula-se Δm .

$$\Delta m = \frac{11,0 + 22,5 + 19,0}{3} = 17,5 \text{ mm}$$

Com os valores de Δm e S calcula-se $\delta i\%$ pela equação 4.15.

$$\delta i\% = \frac{17,5}{29,25} = 0,598$$

Finalmente, determina-se o valor de $\delta\%$ pela equação 4.16.

$$\delta\% = \frac{R_{am} - R_{ref}}{R_{ref}} \times 1.000 + \delta i \quad (4.16)$$

$$\delta\% = \frac{0,5503 - 0,5456}{0,5456} \times 1.000 + 0,598$$

$$\boxed{\delta\% = 9,21\%}$$

O valor definitivo δ da amostra é dado pela expressão 4.17 de MATSUI et alii (1971), utilizando-se padrões secundários e corrigindo-se em relação ao SMOW.

$$\delta x = \delta p_1 + \left(\frac{\delta p_1 - \delta p_2}{\delta p_1 - \delta p_2} \right) \cdot (\delta x - \delta p_1) \quad (4.17)$$

onde:

- δx = valor δ da amostra
- δp_1 = valor δ para padrão I
- δp_2 = valor δ para padrão II

$\delta'x$, $\delta'p_1$, $\delta'p_2$ = valores obtidos no espectrômetro ' de massa utilizando-se uma amostra de hidrogênio como referência.

Sendo os valores δp_1 e δp_2 conhecidos, calcu- la-se o valor de δx da amostra em estudo.

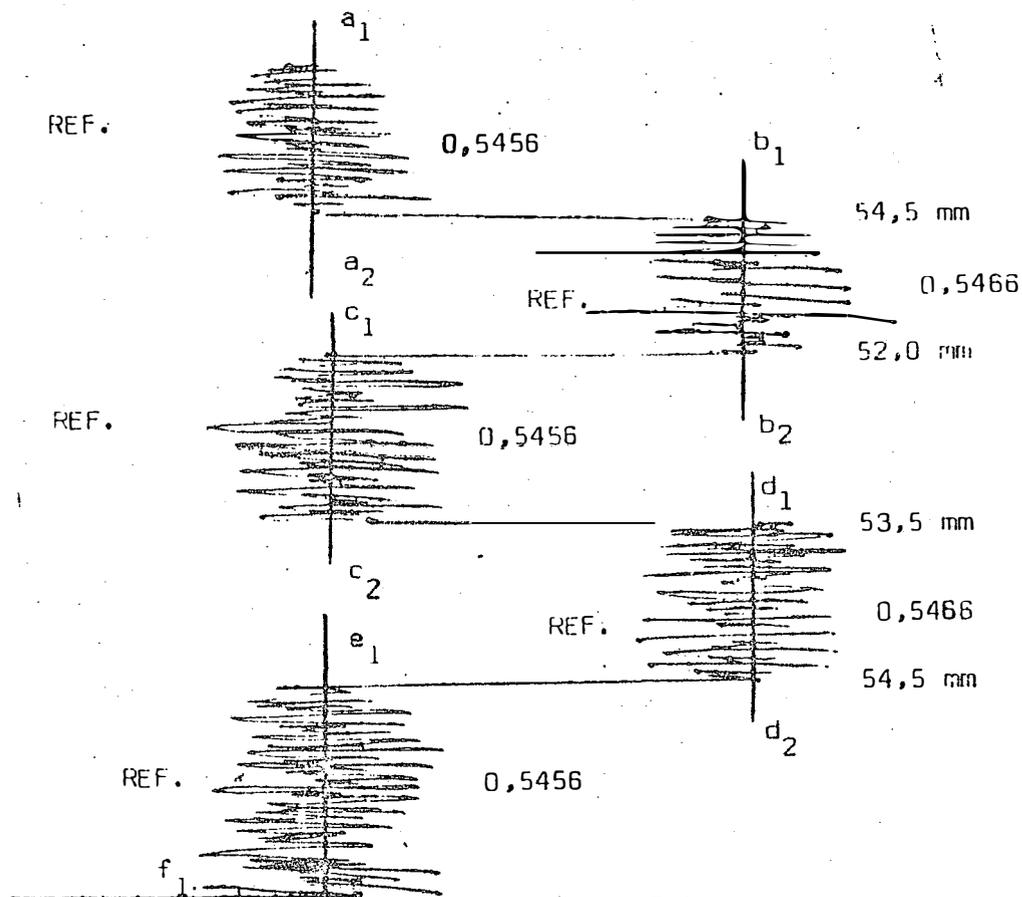


Figura 4.11 - Gráfico para determinação da sensibilidade da análise em um espectrômetro de massa, TRI-VELIN et alii (1973).

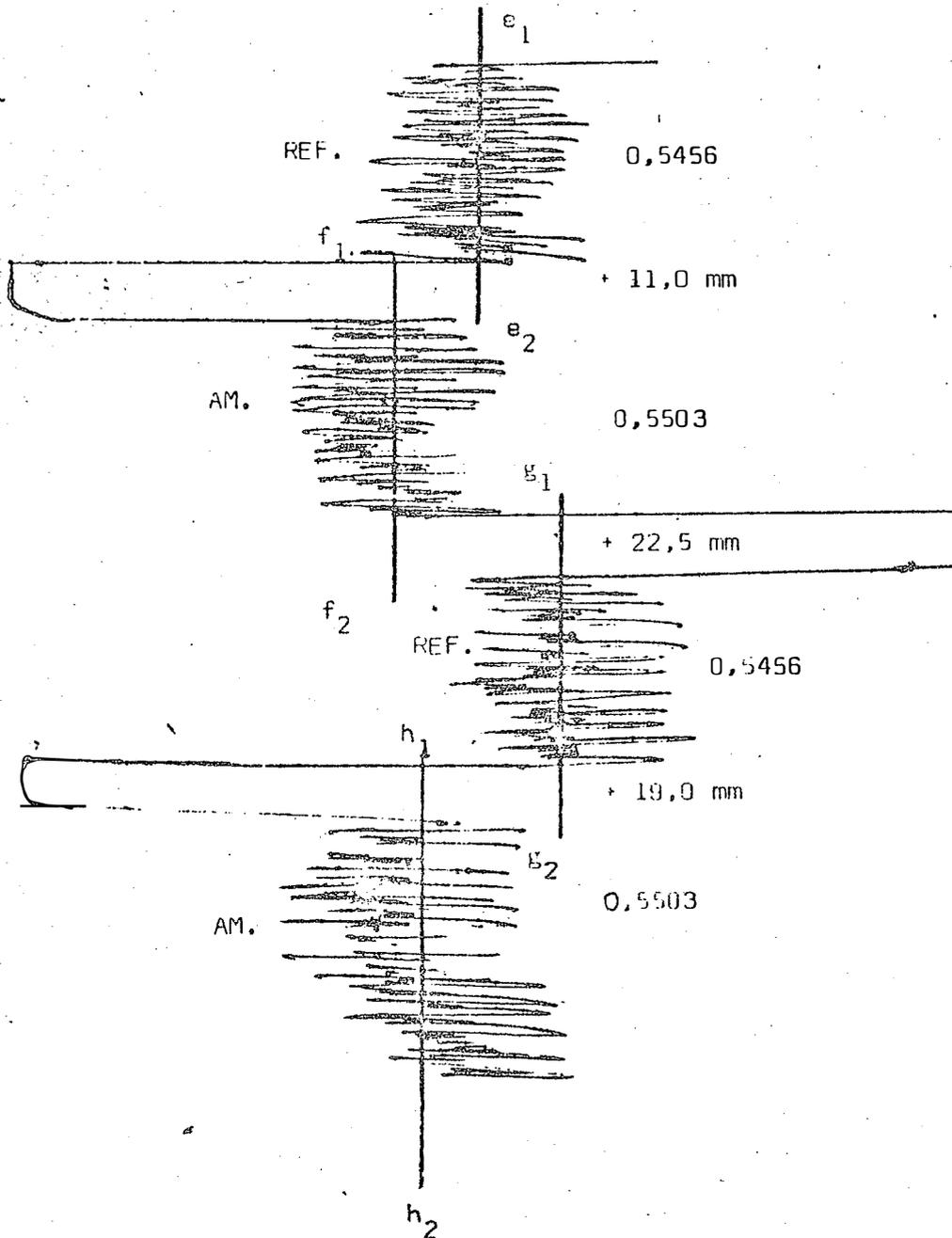


Figura 4.12 - Gráfico obtido no espectrômetro de massa na análise de relação isotópica, TRIVELIN et alii (1973).

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de águas de chuva e de rios, bem como as principais características de clima das localidades estudadas, são mostradas nos apêndices 1, 2, 3 e 4.

5.1. Relação Entre D e ^{18}O

A correlação entre D e ^{18}O é expressa através da equação de regressão linear $y = a + bx$, sendo x a concentração de oxigênio-18 ($\delta^{18}O$) e y a concentração de deutério (δD), haja visto ser esperada uma relação linear entre tais concentrações.

5.1.1. Água de Chuva

No gráfico da figura 5.1 (δD vs. $\delta^{18}O$), estão plotados todos os conjuntos de dados, encontrados, para os três estados em pauta. Para o cálculo da equação de regressão, não foram considerados 12 pontos marcados com um círculo e numerados (o 12º ponto não foi plotado devido ao alto valor de $\delta^{18}O$), caracterizados na tabela 5.1.

Analisando-se os apêndices 1, 2 e 3 (pags. 103 a 127), no que se refere aos meses com resultados duvidosos, não foi possível explicar a discrepância ocorrida, baseando-se, somente, nos dados climatológicos. Procurando apoio estatístico na eliminação desses dados, determinou-se, para cada cidade com ponto duvidoso, a correlação entre D e ^{18}O , através da equação $y = a + bx$. A seguir, calculou-se o intervalo de confiança para y (que correspondia ao dado discrepante, podendo ser D ou ^{18}O) e verificou-se

que todos os dados discrepantes estavam fora do intervalo de confiança. Contudo, para outros pontos não eliminados, tal fato também poderia acontecer, devido a variabilidade dos valores de $\delta 18\%$ e $\delta D\%$. Para os três estados, melhor coeficiente de correlação foi obtido, quando se eliminavam os pontos marcados, razão principal de não se considerarem tais pontos. Uma explicação adequada, seria um possível erro de análise, o que seria justificável, devido ao grande número de análises feitas. A tabela 5.2 apresenta os parâmetros das equações de regressão, encontradas para as correlações entre $\delta D\%$ e $\delta 18\%$.

Tabela 5.1 - Características dos pontos marcados no gráfico da figura 5.1. A numeração da tabela corresponde à numeração do gráfico.

| Cidade | Estado | Data | $\delta D\%$ | $\delta 18\%$ |
|--------------------|--------|---------|--------------|---------------|
| 1. Piracicaba | SP | Fev./68 | -55,5 | + 2,3 |
| 2. Vila Velha | PR | Fev./71 | -23,1 | + 6,2 |
| 3. S. Lourenço | MG | Set./72 | - 6,3 | + 4,4 |
| 4. Junqueirópolis | SP | Dez./70 | -72,5 | - 2,1 |
| 5. Cambará | PR | Mai./70 | -50,3 | + 1,2 |
| 6. Cambará | PR | Ago./71 | -41,7 | + 6,2 |
| 7. Pariquera-Açú | SP | Set./71 | -14,0 | + 0,9 |
| 8. Pindorama | SP | Out./68 | - 3,2 | - 6,4 |
| 9. Junqueirópolis | SP | Nov./69 | - 9,1 | - 7,1 |
| 10. Junqueirópolis | SP | Jan./71 | -49,7 | - 2,7 |
| 11. S. Francisco | MG | Jul./72 | -21,1 | - 4,6 |
| 12. Morretes | PR | Jul./71 | -10,7 | +18,6 |

Tabela 5.2 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para a correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ (x) e δD (y) em águas de chuva. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Estados | a | b | r | t (r) |
|--------------|-------|------|------------|----------|
| MG - SP - PR | 9,22 | 7,17 | 0,94 (325) | 50,12*** |
| MG | 13,62 | 7,96 | 0,97 (56) | 29,45*** |
| SP | 8,44 | 6,89 | 0,93 (208) | 37,81*** |
| PR | 7,82 | 7,32 | 0,95 (61) | 22,77*** |

Os testes de significância da presente correlação e das correlações posteriores, foram feitos pelo "teste t", calculando-se o t para o coeficiente de correlação ou t (r).

Pela tabela, vê-se que a equação encontrada para os três estados em conjunto é:

$$\delta\text{D} = 9,22 + 7,17 \delta^{18}\text{O} \quad 5.1$$

Os coeficientes da equação 5.1 diferem muito pouco dos coeficientes da equação 2,3 ($\delta\text{D} = 10 + 8 \delta^{18}\text{O}$)

-
- + - 10%
 - * - 5%
 - ** - 1%
 - *** - 0,1%

determinada por CRAIG (1961a) utilizando águas de diferentes origens; e também, da equação 2.4 ($\delta D = 9,7 + 7,6\delta^{18}$) determinada por SALATI et alii (1971) para águas meteóricas do nordeste brasileiro. Observando-se a tabela 5.2, nota-se que o valor do parâmetro a (coeficiente linear), aumentou do sul para o norte. Tal fato está de acordo com a afirmação de GAT & DANSGAARD (1972) que dizem ser o grau de aridez das regiões, um fator que reflete na composição isotópica, particularmente no valor do parâmetro $d = \delta D - 8\delta^{18}$. Os coeficientes angulares (b) demonstram, que as inclinações das retas obtidas para os três estados separadamente, são bastante próximas. Isto quer dizer que, as variações de $\delta^{18}\text{‰}$ e $\delta D\text{‰}$, são igualmente paralelas, nos três estados.

5.1.2. Água de Rio

Para o rio Piracicaba (em Piracicaba), foram feitas análises de O e ^{18}O , encontrando-se uma correlação expressa pela equação 5.2, com $r = 0,58$ e $t(r) = 4,37^{***}$.

$$\delta D = -10,98 + 4,88 \delta^{18} \quad 5.2$$

Por outro lado, a correlação entre $\delta D\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{‰}$ para águas de chuva de Piracicaba, é expressa pela equação 5.3, com $r = 0,91$ e $t(r) = 9,57^{***}$.

$$\delta D = 5,98 + 6,54 \delta^{18} \quad 5.3$$

O coeficiente angular da equação 5.2 é menor do que o coeficiente angular da equação 5.3. Tal fato, expli

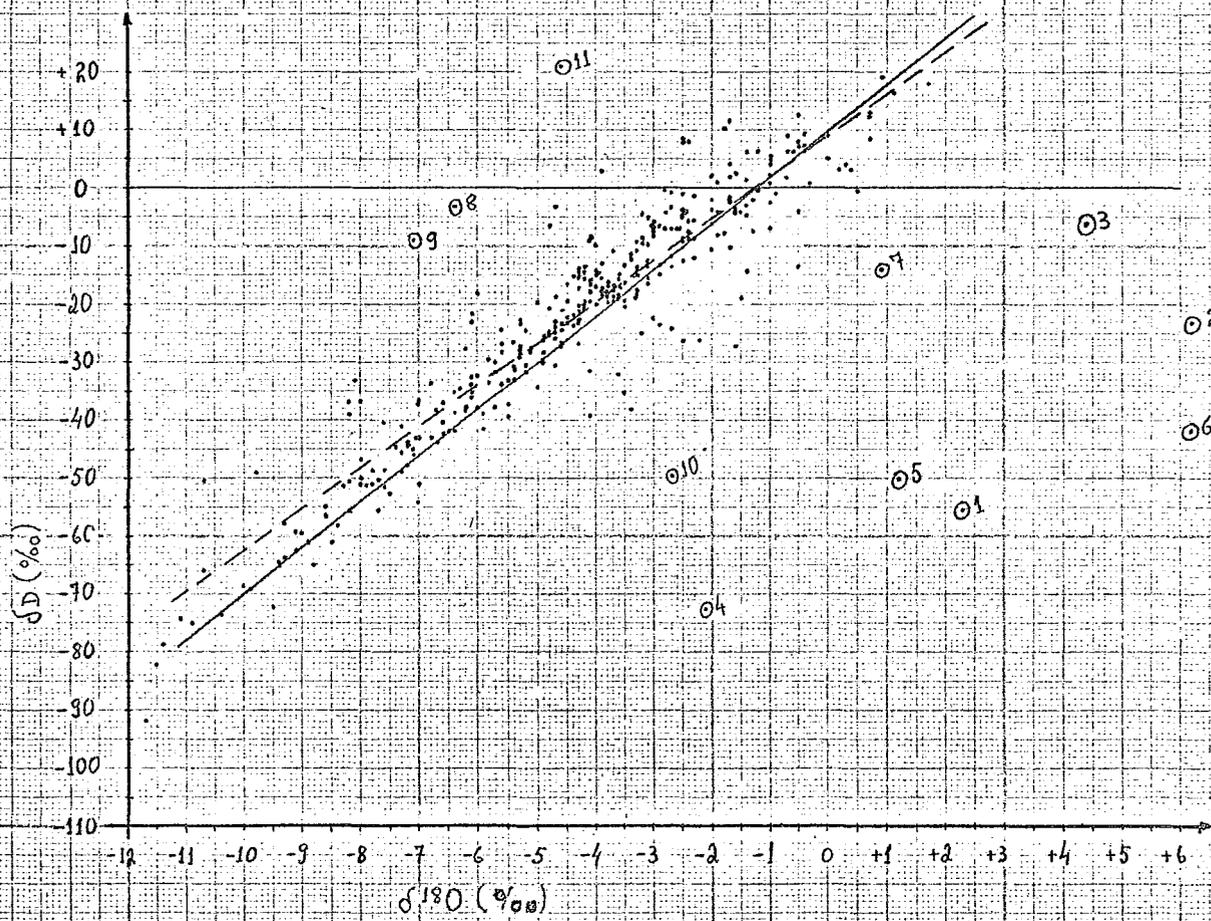


Figura 5.1- Relação entre δD e $\delta^{18}O$ em águas de chuva dos estados de M. Gerais, S. Paulo e Paraná. Linha cheia corresponde a equação $\delta D = 10 + 8\delta^{18}O$ e linha tracejada a equação $\delta D = 9,22 + 7,17\delta^{18}O$.

cado por CRAIG et alii (1963), pode ser devido ao enriquecimento em isótopos pesados, pela evaporação. Contudo, uma confirmação de tal fato, poderia ser feita, através de estudo semelhante nos outros rios. No presente trabalho, isto não foi possível, por não terem sido feitas, análises de D para os demais rios.

5.2. Concentrações Médias Ponderadas

As concentrações médias ponderadas de ^{18}O ($\delta^{18}\text{m}\%$) e D ($\delta\text{Dm}\%$), foram calculadas pela expressão 2,5 de DANSGAARD (1964). Os resultados são mostrados nas tabelas 5.3, 5.4 e 5.5, juntamente com outras características de clima das localidades estudadas.

Para o cálculo das concentrações médias ponderadas de verão foram considerados os meses de outubro a março. Nas cidades amostradas por mais de um ano, os resultados apresentados correspondem à média anual do período em estudo, tanto para concentrações de D e ^{18}O , como para os outros dados de clima. As conclusões que se seguem são baseadas, principalmente, nas concentrações de ^{18}O (mais completa), mas, acredita-se que tais conclusões sirvam, também, para D, uma vez que as variações de D e ^{18}O são paralelas.

5.2.1. Variação de $\delta^{18}\text{m}\%$

Estudando a variação da concentração média ponderada de ^{18}O para cada estado, observa-se que o estado de M. Gerais pode ser dividido em três regiões: o sul do estado, que apresenta uma concentração média ponderada em torno de $-7,0\%$, o norte $-4,6\%$ e a região intermediária

Tabela 5.3 - Concentrações médias ponderadas de 18°O e D , com outras características de clima, das localidades do estado de M. Gerais. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Cidades | Clima Köppen | Latitude (sul) | U.R. Med. Anual (%) | Alt. (m) | Temp. Med. Anual (°C) | Prec. Anual (mm) | $\delta 18^{\circ}\text{O}$ | | δD | |
|------------------|--------------|-----------------|---------------------|----------|-----------------------|------------------|-----------------------------|----------|-------------------|-----------|
| | | | | | | | Anual | Verão | Anual | Verão |
| 1. Lavras | Cwa | $21^{\circ}14'$ | 75,4(12) | 910 | 19,5(12) | 1584,8(12) | -6,57(9) | -6,96(4) | -37,18(8) | -40,00(5) |
| 2. B. Horizonte | Cwa | $19^{\circ}56'$ | 71,7(12) | 850 | 21,2(12) | 1472,2(12) | -5,65(11) | -6,09(5) | -26,53(11) | -39,49(5) |
| 3. Montes Claros | Aw | $16^{\circ}43'$ | 65,5(12) | 646 | 22,6(12) | 1184,7(12) | -5,06(11) | -5,09(5) | -23,20(6) | - |
| 4. São Francisco | Aw | $15^{\circ}57'$ | 64,1(11) | 440 | 24,4(11) | 963,2(11) | -3,89 (9) | -3,79(4) | -13,34(9) | -10,08(4) |
| 5. J. Pinheiro | Aw | $17^{\circ}42'$ | 69,5(9) | 760 | 22,7(9) | 991,5(9) | -7,35(7) | -5,64(4) | - | - |
| 6. Uberaba | Aw | $19^{\circ}46'$ | 70,3(12) | 743 | 21,3(12) | 1708,7(12) | -5,63(11) | -5,55(5) | - | - |
| 7. P. de Caldas | Cwb | $21^{\circ}47'$ | 83,0(11) | 1186 | 18,8(11) | 1551,0(11) | -7,34(11) | -7,92(5) | -40,67(10) | -44,50(5) |
| 8. Água Limpa | Cwa | $21^{\circ}33'$ | 82,3(12) | 414 | 20,8(12) | 1549,4(12) | -4,26(11) | -4,31(5) | - | - |
| 9. T. Otoni | Aw | $17^{\circ}51'$ | 80,6(12) | 356 | 22,2(12) | 863,1(12) | -4,48(12) | -5,18(5) | - | - |
| 10. G. Valadares | Aw | $18^{\circ}51'$ | 66,6(11) | 277 | 25,3(11) | 928,1(11) | -4,45(10) | -4,79(5) | - | - |
| 11. Araguá | Aw | $16^{\circ}51'$ | 75,2(12) | 284 | 24,6(12) | 565,1(12) | -5,05(11) | -6,07(5) | - | - |
| 12. S. Lourenço | Cwa | $22^{\circ}06'$ | 79,1(12) | 872 | 20,9(12) | 1366,9(12) | -7,23(10) | -7,36(5) | -41,47(12) | -45,92(5) |
| 13. Bambuí | Cwa | $20^{\circ}00'$ | 78,8(12) | 661 | 20,4(12) | 1642,1(12) | -4,87(11) | -4,97(5) | - | - |
| 14. Viçosa | Cwa | $20^{\circ}45'$ | 80,2(12) | 690 | 19,5(12) | 1339,6(12) | -6,04(12) | -7,01(5) | - | - |

Tabela 5.4 - Concentrações médias ponderadas de ^{18}O e D, com outras características de clima, das localidades do estado de S. Paulo. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Cidades | Clima Köppen | Latitude (sul) | U. R. Med. Anual (%) | Ait. (m) | Temp. Med. Anual (°C) | Prec. Anual (mm) | δ18O‰ | | δD‰ | |
|---------------------|--------------|----------------|----------------------|----------|-----------------------|------------------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | | | | | | Annual | Verão | Annual | Verão |
| 1. Campos do Jordão | Cfb | 22°44' | 93,7(8) | 1500 | - | - | -6,97(8) | -7,26(6) | -43,71(7) | -46,52(5) |
| 2. Mococa | Aw | 21°27' | 66,0(12) | 665 | 22,7(12) | 1040,0(12) | -5,39(12) | -6,00(6) | -31,26(11) | -38,11(5) |
| 3. Pindamonhangaba | Cwa | 22°55' | 75,8(12) | 570 | 20,7(12) | 1068,1(12) | -6,44(10) | -7,26(5) | -37,12(9) | -44,57(4) |
| 4. Pariqueira-Açu | Af | 24°35' | 84,6(12) | 25 | 21,6(12) | 1366,4(12) | -3,87(10) | -4,67(4) | -16,68(10) | -22,05(3) |
| 5. Ribeirão Preto | Aw | 21°11' | 65,5(12) | 621 | 22,6(12) | 1014,2(12) | -5,33(11) | -6,05(5) | -32,71(11) | -39,36(5) |
| 6. Itatui | Cfa | 23°21' | 70,6(12) | 600 | 20,6(12) | 893,3(12) | -6,12(11) | -6,86(6) | -35,18(11) | -42,91(4) |
| 7. São Paulo | Cfb | 23°30' | 77,3(12) | 795 | 19,4(12) | 1023,6(12) | -6,06(11) | -7,04(6) | -31,84(10) | -38,97(6) |
| 8. Cananéia | Cfa | 25°00' | 84,3(12) | 3 | 21,1(12) | 2348,7(24) | -4,66(19) | -4,99(10) | -15,45(20) | -19,20(10) |
| 9. Ubatuba | Af | 23°26' | 87,1(36) | 8 | 21,1(36) | 2094,6(36) | -4,27(25) | -4,85(17) | -15,81(34) | -20,24(18) |
| 10. Pindorama | Aw | 21°10' | 69,3(36) | 562 | 22,4(36) | 1121,9(36) | -5,64(36) | -6,12(18) | -30,91(36) | -34,00(18) |
| 11. Junqueirópolis | Aw | 21°30' | 78,1(9) | 670 | 24,1(12) | 1022,9(12) | -5,09(16) | -5,31(4) | -29,76(16) | -35,80(4) |
| 12. Piracicaba | Cfa | 22°43' | 69,4(24) | 574 | 20,5(24) | 1042,1(24) | -6,54(19) | -7,55(6) | -34,49(21) | -50,73(11) |

Tabela 5.5 - Concentrações médias ponderadas de ^{18}O e D, com outras características de clima, das localidades do estado do Paraná. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Cidades | Clima Köpen | Latitude (sul) | U.R. Med. Anual (%) | Alt. (m) | Temp. Med. Anual (°C) | Prec. Anual (mm) | $\delta^{18}O\text{‰}$ | | $\delta D\text{‰}$ | |
|------------------|-------------|----------------|---------------------|----------|-----------------------|------------------|------------------------|----------|--------------------|-----------|
| | | | | | | | Anual | Verão | Anual | Verão |
| 1. Cambará | Cwa | 23°06' | 75,6(12) | 432 | 20,7(12) | 1333,8(12) | -3,44(11) | -4,17(5) | -22,70(11) | -23,08(5) |
| 2. Morretes | Af | 25°28' | 85,9(12) | 10 | 20,6(12) | 2024,3(12) | -4,19(10) | -4,49(5) | -22,10(11) | -24,34(5) |
| 3. Florestal | Cfb | 25°22' | 65,2(12) | 810 | 17,3(12) | 1061,9(12) | -5,83(9) | -5,73(4) | -35,17(9) | -31,97(4) |
| 4. Vila Velha | Cfb | 25°15' | 79,2(12) | 800 | 18,1(12) | 1749,2(12) | -5,58(10) | -5,97(4) | -33,40(11) | -32,89(5) |
| 5. Piraquara | Cfb | 25°25' | 90,0(9) | 930 | 16,2(9) | 1035,4(9) | -6,24(7) | - | -36,76(8) | - |
| 6. Apucarana | Cwa | 23°30' | 70,4(11) | 960 | 20,3(11) | 1487,2(11) | - | -6,16(4) | -41,36(9) | -43,56(5) |
| 7. Foz do Iguaçu | Cfa | 25°33' | - | 173 | - | 2031,3(12) | -4,38(12) | -5,99(6) | -24,72(11) | -35,53(6) |

-5,5%. Tais concentrações mostram que as chuvas do norte são mais ricas em ^{18}O do que as chuvas do sul. Para o estado de S. Paulo, as cidades litorâneas são mais ricas em ^{18}O , com um valor de $\delta^{18}\text{m}$ por volta de -4,3%; as cidades mais afastadas da costa apresentam concentrações em torno de -5,4%; as cidades intermediárias -6,4%. Tais conclusões estão de acordo com as conclusões de SALATI et alii (1972a) que, em um estudo inicial, dividiram o estado de S. Paulo em dois grupos: o 1º grupo compreende as estações de baixa altitude ao longo da costa, com concentração média ponderada em torno de -3,5% e o outro grupo para estações do planalto, com valores variando de -5,0 a -7,0%. Para o estado do Paraná, não foi possível uma divisão adequada, devido à variação desigual das concentrações, nas poucas cidades consideradas. Um estudo desse tipo, englobando os três estados, torna-se difícil pois, sabe-se que a composição isotópica de águas de chuva, depende de vários fatores. Nos itens posteriores, alguns desses fatores serão analisados separadamente, através de suas correlações com $\delta^{18}\text{m}\%$. Por outro lado, outros importantes fatores não estão sendo considerados, destacando-se entre eles, os movimentos de massas de ar.

5.2.2. Relação entre $\delta^{18}\text{m}\%$ e Altitude

Procurando conhecer a relação entre altitude e concentração média ponderada de ^{18}O calcularam-se os parâmetros da equação de regressão linear $y = a + bx$, mostrados na tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para a correlação entre altitude (x) e $\delta^{18}\text{O}$ (y). Os números entre parênteses correspondem às cidades consideradas no cálculo.

| Estados | a | b | $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$ | r | t (r) |
|--------------|---------|---------|------------------------------------|-----------|-------------------|
| MG - SP - PR | -4,0681 | -0,0023 | -0,23 | -0,77(32) | 6,53*** |
| MG | -3,2256 | -0,0036 | -0,36 | -0,82(14) | 5,06*** |
| SP | -4,5834 | -0,0017 | -0,17 | -0,81(12) | 4,35** |
| PR | -3,7571 | -0,0022 | -0,22 | -0,80(6) | 2,71 ⁺ |

Os altos coeficientes de correlação, estatisticamente significativos nos quatro casos, mostram que a altitude é um fator que afeta a composição isotópica. A importância do fator altitude é evidenciada por diversos autores. DANSGAARD (1964) afirma que as concentrações de isótopos pesados na precipitação, decrescem com a temperatura de condensação, o que é refletido por outros fatores, entre os quais a altitude e a latitude. Tal explicação também é dada por FRIEDMAN et alii (1964), FRIEDMAN & WOODCOCK (1957), analisando amostras de águas Havaianas, observaram que o conteúdo de D varia com a altitude, obtendo valores mais baixos de $\delta\text{D}\%$ para maiores altitudes; o que também é mostrado no presente trabalho, através do gráfico da figura 5.2, utilizando-se $\delta^{18}\text{O}$. Observando-se na tabela 5.6, o "slope", representado por $\delta^{18}\text{O}/100\text{m}$, conclui-se que, a concentração de ^{18}O , é mais afetada pela altitude, no estado de M. Gerais (0,36) e menos afetada no estado de S. Paulo (0,17).

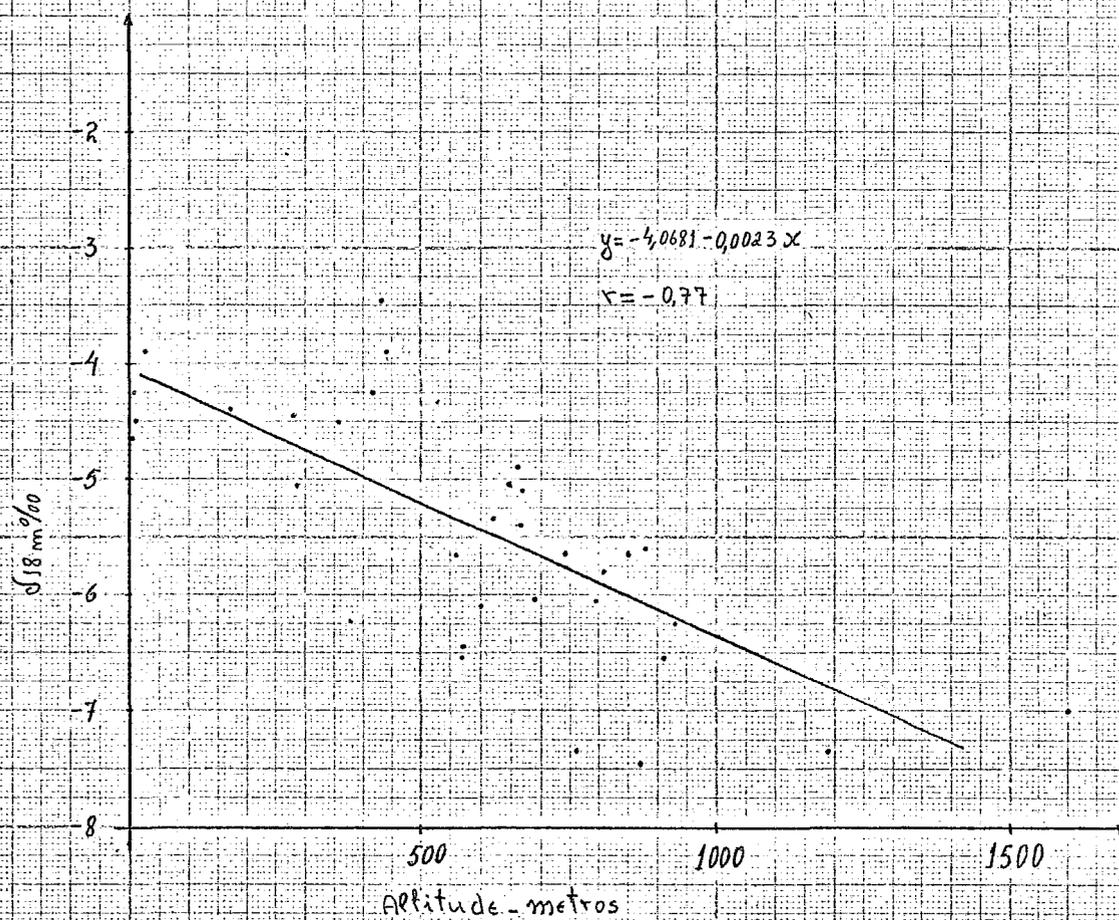


Figura 5.2 - Relação entre concentração média ponderada anual de ^{18}O ($\delta^{18} \text{ m} \text{ ‰}$) e altitude (metros) nos estados de M. Gerais, S. Paulo e Paraná.

5.2.3. Relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e Temperatura

Embora a temperatura seja um fator importante que afeta a composição isotópica, isto não ficou bem evidenciado no presente trabalho, nos moldes em que foi estudado, ou seja, através da correlação entre temperatura média anual e $\delta^{18}\text{O}$, cujos parâmetros são mostrados na tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para a correlação entre temperatura média anual (x) e $\delta^{18}\text{O}$ (y). Os números entre parênteses correspondem às cidades consideradas no cálculo.

| Estados | a | b | r | t (r) |
|--------------|----------|---------|------------|--------|
| MG - SP - PR | -10,1109 | +0,2258 | +0,47 (29) | 2,74* |
| MG | -13,3694 | +0,3669 | +0,68 (13) | 3,09* |
| SP | -10,6145 | +0,2424 | +0,36 (11) | 1,17 |
| PR | -15,7079 | +0,5733 | +0,97 (5) | 6,81** |

Os coeficientes de correlação são positivos, mostrando que, quando a temperatura aumenta, aumenta também o valor de $\delta^{18}\text{O}$, o que, aliás, já foi demonstrado por diversos autores. Melhor correlação foi obtida para o estado do Paraná (1%), seguindo-se o estado de M. Gerais. Observa-se também, pelo coeficiente angular ($b = 0,57$), que o valor de $\delta^{18}\text{O}$ é mais afetado pela temperatura no estado do Paraná. Talvez isso possa ser explicado pela constância de outros fatores, entre os quais a precipitação.

Como a composição isotópica é influenciada pela quantidade de chuva e no Paraná as chuvas são mais distribuídas durante o ano, o "amount effect" não é o principal responsável pelas variações nas concentrações de isótopos pesados, ao contrário dos dois outros estados (ver item 5.3.1). Uma restrição seria o pequeno número de localidades (5) do estado do Paraná, utilizadas para tal correlação. Para o estado de S. Paulo, o coeficiente de correlação não é significativo, indicando que a temperatura não é responsável pela variação de $\delta^{18}\text{O}$. O efeito da temperatura será também discutido no item 5.3.3.

5.2.4. Relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e Latitude

A correlação entre a latitude e concentração média ponderada de ^{18}O , é mostrada na tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para a correlação entre a latitude expressa em minutos (x) e $\delta^{18}\text{O}$ (y). Os números entre parênteses correspondem às cidades consideradas no cálculo.

| Estados | a | b | r | t (r) |
|--------------|----------|---------|------------|-------------------|
| MG - SP - PR | -5,3047 | -0,0001 | -0,02 (32) | 0,12 |
| MG | -0,1034 | -0,0047 | -0,50 (14) | 1,98 ⁺ |
| SP | -10,7288 | +0,0038 | +0,31 (12) | 1,03 |
| PR | -12,7763 | -0,0118 | -0,61 (6) | 1,56 |

O único estado em que o coeficiente de correlação é estatisticamente significativo (10%) é M. Gerais. Es

te resultado está de acordo com a variação de $\delta^{18}\text{O}$, discutido no ítem 5.2.1, onde foi mostrado que as chuvas do norte do estado são mais ricas em ^{18}O do que as chuvas do sul. É interessante notar que, o estado do Paraná, possui o melhor coeficiente de correlação e o coeficiente angular mais alto, indicando que as variações de latitude, afetam mais a composição isotópica do que nos outros dois estados. Os coeficientes de correlação negativos para M. Gerais e Paraná, mostram que aumentando a latitude, diminui a concentração de isótopos pesados. Tal fato acontece, porque, aumentando a latitude, decresce a temperatura e diminui o conteúdo de isótopos pesados, DANSGAARD(1964). O coeficiente de correlação positivo para o estado de S. Paulo, contrariamente ao que se esperava, talvez possa ser explicado, pelas pequenas diferenças de latitude entre as cidades consideradas, não causando efeito desejável.

5.2.5. Relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e Umidade Relativa

A correlação entre umidade relativa média anual e concentração média ponderada de ^{18}O , é mostrada na tabela 5.9.

Pelos dados da tabela 5.9, a umidade relativa, nos moldes em que foi estudado, não afeta significativamente a concentração de isótopos pesados.

Tabela 5.9 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para a correlação entre umidade relativa média anual (x) e $\delta 18\text{‰}$. Os números entre parênteses correspondem às cidades consideradas no cálculo.

| Estados | a | b | r | t (r) |
|--------------|---------|---------|-----------|-------------------|
| MG - SP - PR | -5,4742 | +0,0002 | +0,36(30) | 2,02 ⁺ |
| MG | -0,0891 | -0,0713 | -0,42(13) | 1,53 |
| SP | -7,0140 | +0,0193 | +0,18(12) | 0,59 |
| PR | +5,9903 | -0,1328 | -0,64(5) | 1,45 |

5.3. Variação de $\delta 18\text{‰}$ e $\delta D\text{‰}$

Observando-se visualmente os dados contidos nos apêndices 1, 2 e 3 (pags.103 a 127), nota-se perfeitamente, que as concentrações de ^{18}O e D variam em todas as cidades estudadas. Para se ter uma melhor visão de tal fato, construíram-se os gráficos contidos nos apêndices 5, 6 e 7. Para cada cidade tem-se 2 ou 3 gráficos: o primeiro(a) mostra a variação de ^{18}O e D durante o período em estudo, bem como os valores das precipitações mensais; os outros dois gráficos (b e c) mostram a correlação entre $\delta 18\text{‰}$ e $\delta D\text{‰}$ com a precipitação. Para algumas cidades não foram feitas análises de D.

5.3.1. Relação entre Precipitação e Composição Isotópica

Analisando-se, nos apêndices 5, 6 e 7 (pags. 133 a 153), os primeiros gráficos representativos de cada cidade, observa-se uma correlação negativa entre as concentrações de isótopos pesados e a precipitação, ou seja, baixos valores de δ nos meses com maior precipitação e altos valores de δ nos meses com menor precipitação. Tal fato, conhecido como "amount effect", é um dos principais responsáveis pelas variações de isótopos pesados, razão pela qual foram construídos os gráficos b e c dos apêndices 5, 6, e 7, com os dados das tabelas 5.10, 5.11 e 5.12.

Não foram considerados, para o estado do Paraná, os resultados de julho-71 (Morretes) e fevereiro-71 (Vila Velha) na correlação entre precipitação e $\delta^{18}\text{O}$ e agosto-71 (Cambará) na correlação entre precipitação e δD . Para o estado de M. Gerais, não foi considerado o resultado de setembro-72 (S. Lourenço) na correlação entre precipitação e $\delta^{18}\text{O}$.

As correlações (e os níveis de significância) obtidas para ^{18}O são praticamente as mesmas obtidas para D, o que era de se esperar, devido à variação paralela desses dois isótopos pesados. Somente para as cidades de São Paulo, Junqueirópolis e Vila Velha, é que houve correlação significativa para D e não significativa para ^{18}O e, para as cidades de Tatui, Cambará e Morretes, correlação significativa para D e não significativa para ^{18}O . As discussões que se seguem, são baseadas nas concentrações e ^{18}O .

Tabela 5.10 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para as correlações entre $\delta 18\%$ e $\delta D\%$ (y) com a precipitação (x), no estado de M. Gerais. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Cidades | Oxigênio-18 | | | Deutério | | |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------|
| | "Slope" $\delta 18\%/100mm$ | Coef. Correlação r | Teste t t (r) | "Slope" $\delta D\%/100mm$ | Coef. Correlação r | Teste t t (r) |
| 1. Lavras | -1,04 | -0,56 (10) | 1,91 ⁺ | - 9,27 | -0,59 (9) | 1,94 ⁺ |
| 2. Belo Horizonte | -1,53 | -0,89 (11) | 6,04 ^{***} | -15,63 | -0,89 (12) | 6,34 ^{***} |
| 3. Montes Claros | -1,65 | -0,77 (11) | 3,69 ^{**} | -25,12 | -0,92 (8) | 4,75 ^{**} |
| 4. São Francisco | -0,65 | -0,47 (9) | 1,41 | -6,52 | -0,50 (9) | 1,53 |
| 5. João Pinheiro | -2,71 | -0,77 (7) | 2,70 ⁺ | - | - | - |
| 6. Uberaba | -0,40 | -0,15 (11) | 0,45 | - | - | - |
| 7. Poços de Caldas | -1,68 | -0,72 (11) | 3,14 [*] | -13,80 | -0,67 (10) | 2,56 [*] |
| 8. Água Limpa | -0,26 | -0,14 (11) | 0,44 | - | - | - |
| 9. Teófilo Otoni | -2,23 | -0,78 (12) | 4,06 ^{**} | - | - | - |
| 10. Governador Valadares | -1,95 | -0,79 (10) | 3,65 ^{**} | - | - | - |
| 11. Araçuaí | -4,43 | -0,88 (11) | 5,01 ^{***} | - | - | - |
| 12. São Lourenço | -1,26 | -0,39 (10) | 1,22 | - 9,56 | -0,31 (12) | 1,03 |
| 13. Bambuí | -1,27 | -0,59 (11) | 2,18 ⁺ | - | - | - |
| 14. Viçosa | -2,37 | -0,92 (12) | 8,25 ^{***} | - | - | - |

Tabela 5.11 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para as correlações entre $\delta^{18}\text{O}$ e δD (y) com a precipitação (x), no estado de S. Paulo. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Cidades | Oxigênio-18 | | | Deutério | | |
|---------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| | "Slope" | Coef. Correlação | Teste t | "Slope" | Coef. correlação | Teste t |
| | $\delta^{18}\text{O}/100\text{mm}$ | r | t (r) | $\delta\text{D}/100\text{mm}$ | r | t (r) |
| 1. Campos do Jordão | -1,87 | -0,89 (8) | 4,80** | -15,85 | -0,87 (7) | 4,04** |
| 2. Mococa | -2,77 | -0,61 (13) | 2,53* | -23,72 | -0,64 (12) | 2,64* |
| 3. Pindamonhangaba | -2,98 | -0,73 (10) | 3,00* | -19,64 | -0,68 (10) | 2,66* |
| 4. Pariquera-Açú | -1,17 | -0,44 (10) | 1,37 | - 4,86 | -0,39 (10) | 1,21 |
| 5. Ribeirão Preto | -3,29 | -0,61 (12) | 2,42* | -25,48 | -0,62 (12) | 2,48* |
| 6. Tatuí | -1,17 | -0,27 (12) | 0,88 | -17,84 | -0,55 (11) | 1,99* |
| 7. São Paulo | -2,39 | -0,50 (12) | 1,84 ⁺ | -12,13 | -0,43 (11) | 1,44 |
| 8. Cananéia | -0,71 | -0,31 (20) | 1,36 | - 4,62 | -0,35 (21) | 1,66 |
| 9. Ubatuba | -0,80 | -0,50 (26) | 2,97** | - 3,50 | -0,30 (36) | 1,85 ⁺ |
| 10. Pindorama | -2,30 | -0,59 (37) | 4,31*** | -16,09 | -0,53 (39) | 3,85*** |
| 11. Unqueirópolis | -2,22 | -0,55 (17) | 2,58* | - 9,15 | -0,26 (17) | 1,05 |
| 12. Piracicaba | -3,03 | -0,67 (23) | 4,19*** | -15,07 | -0,56 (25) | 3,22** |

Tabela 5.12 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para as correlações entre $\delta^{18}\text{O}$ e δD (y) com a precipitação (x), no estado do Paraná. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Cidades | Oxigênio-18 | | | Deutério | | |
|------------------|---|-----------------------|-------------------|---|-----------------------|-------------------|
| | "Slope" $\delta^{18}\text{O}/100\text{mm}$ | Coef. Correlação r | Teste t t (r) | "Slope" $\delta\text{D}/100\text{ mm}$ | Coef. Correlação r | Teste t t (r) |
| 1. Cambará | -1,52 | -0,34 (11) | 1,09 | +10,87 | +0,56 (10) | 1,92 ⁺ |
| 2. Morretes | -0,69 | -0,50 (10) | 1,64 | -5,54 | -0,58 (11) | 2,12 ⁺ |
| 3. Florestal | -0,08 | -0,03 (9) | 0,18 | -2,49 | -0,13 (9) | 0,36 |
| 4. Vila Velha | -1,77 | -0,55 (10) | 1,86 ⁺ | -10,66 | -0,48 (11) | 1,63 |
| 5. Piraquara | -0,67 | -0,14 (7) | 0,31 | -14,16 | -0,35 (8) | 0,91 |
| 6. Apucarãna | -1,74 | -0,64 (4) | 1,18 | -10,62 | -0,29 (9) | 0,79 |
| 7. Foz do Iguaçu | -0,04 | -0,01 (13) | 0,05 | -5,95 | -0,24 (12) | 0,79 |

A correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ e precipitação, é estatisticamente significativa em 10 cidades de M. Gerais, 9 cidades de S. Paulo e apenas em uma cidade do Paraná, sendo que os níveis de significação estatística seguiram de perto os valores do "slope". Apenas Ubatuba, apresentou um "slope" baixo (-0,80), para um nível de significação estatística alto (0,1%), o mesmo acontecendo para D. As cidades de Ubatuba, Pindorama, Junqueirópolis e Piracicaba, embora tenham apresentado coeficientes de correlação menores do que as outras, obtiveram significação estatística em níveis melhores, devido ao número de meses considerado.

A cidade de Cambará (PR), apresenta um coeficiente de correlação positivo entre $\delta^{18}\text{O}$ e precipitação, contrariando ao que se esperava. De um modo geral, a tabela 5.12, apresenta, para o estado do Paraná, baixos coeficientes de correlação, não havendo, conseqüentemente, significação estatística desejável. Esta baixa correlação, é reforçada pelos baixos valores do "slope", em relação aos outros dois estados. Isto mostra, que o "amount effect", não é responsável pelas variações nas concentrações de isótopos pesados, no estado do Paraná. Por outro lado, as tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9, apresentam para este estado, boa correlação entre concentração média ponderada de ^{18}O e os fatores altitude, temperatura, latitude e umidade relativa, principalmente a temperatura, que apresentou um coeficiente de correlação de 0,97 (para 5 cidades).

Observando-se, no apêndice 6 (pags.141 a 148), os primeiros gráficos (a) das cidades de Cananéia, Ubatuba, Pindorama e Piracicaba, para as quais foram feitas análises em um período mais longo, nota-se certa periodicidade

nas variações das concentrações de $D e^{18}O$. Esta periodicidade é bem visível nas cidades de Piracicaba e Pindorama; onde há um período chuvoso acompanhado de um período mais seco. As cidades de Cananéia e Ubatuba, já apresentam uma distribuição mais uniforme das chuvas durante o ano, e a variação periódica é menos marcante. Recomenda-se, para um outro trabalho, uma aplicação da teoria de regressão periódica ou análise harmônica, buscando encontrar uma equação que reja tais variações. Esta teoria é aplicada com sucesso a fenômenos biológicos e climatológicos, BLISS (1958).

5.3.2. Relação entre $\delta^{18}O$ Anual e de Verão

Observando-se as tabelas 5.3 (MG), 5.4 (SP) e 5.5 (PR), nota-se, perfeitamente, que as concentrações médias ponderadas de verão, são mais negativas (mais pobres) do que as concentrações médias ponderadas anuais. Este fato serve para medir o "amount effect", o que é feito correlacionando $\delta^{18}O$ anual e de verão, cujos resultados são mostrados na tabela 5.13.

Os altos coeficientes de correlação, estatisticamente significativos para os estados de M. Gerais e S. Paulo, comprovam, juntamente com os resultados do item anterior, a importância do "amount effect" para os dois estados. O coeficiente de correlação não significativo para o estado do Paraná, juntamente com os resultados do item anterior, vêm confirmar, que o fator "amount effect", não é tão importante para o referido estado, onde as chuvas são mais distribuídas durante o ano.

Tabela 5.13 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para a correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ anual (x) e de verão (y). Os números entre parênteses correspondem às cidades consideradas no cálculo,

| Estados | a | b | r | t (r) |
|--------------|---------|---------|-----------|----------|
| MG - SP - PR | -0,4722 | +1,0057 | 0,93 (31) | 14,08*** |
| MG | +0,0596 | +1,0758 | 0,95 (13) | 10,78*** |
| SP | -0,3484 | +1,0512 | 0,97 (12) | 12,28*** |
| PR | -2,1214 | +0,6722 | 0,77 (5) | 2,19 |

5.3.3. Relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e Temperatura

Neste capítulo, procurou-se estudar o efeito da temperatura na composição isotópica de águas de chuva, através da correlação entre temperatura média mensal e concentração mensal, mostrada nas tabelas 5.14, 5.15 e 5.16.

Com exceção das cidades de São Francisco (MG) e Piraquara (PR), todas as outras apresentam coeficientes de correlação negativos ou seja, concentrações mais baixas para temperaturas maiores, resultado contrário ao que diz DANSGAARD (1964), referindo-se a temperatura de condensação (item 5.2.2.). Os baixos coeficientes de correlação talvez possam ser explicados, pelo fato de que, as variações mensais nas concentrações de ^{18}O , são devidas ao "amount effect". Das cidades estudadas, apenas 7 de S. Paulo e 1 de M. Gerais, apresentaram coeficientes de correlação estatisticamente significativos. É interessante notar que, as cidades de Pariquera-Açú, Tatui e Cananéia, únicas

do estado de S. Paulo, entre as estudadas, que não apresentam significação estatística para o "amount effect", (item 5.3.1.), mostram correlação estatisticamente significativa entre temperatura média mensal e $\delta^{18}\text{O}$. Estes resultados mostram que, nestas cidades, o efeito da temperatura é maior que o "amount effect". As cidades de Pariquera-Açú e Cananéia, embora tenham coeficientes de correlação significativos, apresentam valores do "slope" mais baixos do que as cidades de R. Preto, Pindamonhangaba e Mococa, cujos coeficientes de correlação são mais baixos e não significativos.

Tabela 5.14 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para a correlação entre temperatura média mensal (x) e concentração mensal de ^{18}O (y), em águas de chuva do estado de M. Gerais. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Cidades | "Slope" b | Coef. Correl. r | Teste t t (r) |
|--------------------|--------------|--------------------|------------------|
| 1. Lavras | - 0,14 | -0,18 (10) | 0,52 |
| 2. Belo Horizonte | - 0,31 | -0,30 (11) | 0,94 |
| 3. Montes Claros | - 0,48 | -0,29 (11) | 0,91 |
| 4. São Francisco | + 0,21 | +0,18 (9) | 0,47 |
| 5. João Pinheiro | - 0,77 | -0,37 (7) | 1,77 |
| 6. Uberaba | - 0,31 | -0,22 (11) | 0,68 |
| 7. Poços de Caldas | - 0,43 | -0,47 (11) | 1,59 |
| 8. Água Limpa | - 0,10 | -0,19 (11) | 0,59 |
| 9. Teófilo Otoni | - 0,14 | -0,18 (12) | 0,59 |
| 10. G. Valadares | - 0,37 | -0,35 (10) | 1,07 |
| 11. Araçuaí | - 0,29 | -0,18 (11) | 0,56 |
| 12. São Lourenço | - 0,01 | -0,01 (10) | 0,03 |
| 13. Bambuí | - 0,26 | -0,34 (11) | 1,10 |
| 14. Viçosa | - 0,48 | -0,60 (12) | 2,37* |

Tabela 5.15 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para a correlação entre temperatura média mensal (x) e concentração mensal de ^{18}O (y), em águas de chuva do estado de S. Paulo. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Cidades | "Slope" b | Coef. correl. r | Teste t t (r) |
|---------------------|--------------|--------------------|---------------------|
| 1. Campos do Jordão | -0,72 | -0,86 (7) | 3,74* |
| 2. Mococa | -0,54 | -0,45 (13) | 1,65 |
| 3. Pindamonhangaba | -0,49 | -0,43 (10) | 1,85 |
| 4. Pariquera-Açú | -0,32 | -0,63 (10) | 2,27 ⁺ |
| 5. Ribeirão Preto | -0,60 | -0,37 (12) | 1,25 |
| 6. Tatui | -0,53 | -0,55 (12) | 2,11 ⁺ |
| 7. São Paulo | -0,65 | -0,52 (12) | 1,91 ⁺ |
| 8. Cananéia | -0,28 | -0,56 (12) | 2,13 ⁺ |
| 9. Ubatuba | -0,61 | -0,65 (28) | 4,31 ^{***} |
| 10. Pindorama | -0,27 | -0,20 (37) | 1,21 |
| 11. Junqueirópolis | -0,22 | -0,15 (11) | 0,44 |
| 12. Piracicaba | -0,76 | -0,53 (23) | 2,90** |

Tabela 5.16 - Parâmetros das equações de regressão linear $y = a + bx$, encontradas para a correlação entre temperatura média mensal (x) e concentração mensal de ^{18}O (y), em águas de chuva do estado do Paraná. Os números entre parênteses correspondem aos meses considerados no cálculo.

| Cidades | "Slope" b | Coef. Correl. r | Teste t t (r) |
|------------------|--------------|--------------------|------------------|
| 1. Cambará | - 0,62 | - 0,48(11) | 1,63 |
| 2. Morretes | - 0,24 | - 0,40(10) | 1,24 |
| 3. Florestal | - 0,04 | - 0,04(9) | 0,10 |
| 4. Vila Velha | - 0,21 | - 0,17(10) | 0,50 |
| 5. Piraquara | + 0,14 | + 0,13(7) | 0,30 |
| 6. Apucarana | - 2,22 | - 0,86(4) | 2,38 |
| 7. Foz do Iguaçu | - | - | - |

5.4. Concentrações de D e ^{18}O em Águas de Rios

Os resultados das análises de águas de rios, são apresentados no apêndice 4. Somente para o rio Piracicaba é que foram feitas análises de D. Para os rios Paraná e Iguaçu, tem-se a altura da água por ocasião da coleta da amostra.

5.4.1. Variação de $\delta^{18}\text{O}$

Analisando-se o apêndice 4 (pags. 128 a 132), observa-se que a variação de $\delta^{18}\text{O}$ durante o ano é pequena em todos os rios estudados. O rio Piracicaba (na cidade de Piracicaba), em um período de 4 anos, apresenta uma variação na concentração de ^{18}O , mostrada no gráfico da figura 5.3. Este gráfico mostra que não há uma periodicidade na variação das concentrações de ^{18}O e que, desprezando-se os meses de fevereiro/70 e março/71, a variação é pequena e irregular. Deve-se salientar que, a constante utilização das águas do rio Piracicaba (usinas de açúcar) bem como a presença de barragens, podem, de certa forma, uniformizar a composição isotópica. Os demais rios estudados apresentam também, em seus leitos, grande número de barragens.

Buscando uma melhor comparação dos rios estudados, calcularam-se as concentrações médias anuais, mostradas na tabela 5.17.

Tabela 5.17 - Concentrações médias anuais de ¹⁸O dos rios de M. Gerais, S. Paulo e Paraná.

| R i o s | Período | Média Anual δ18‰ |
|-------------------|-----------------|---------------------|
| A) M. Gerais | | |
| 1. Grande | Mar/72 - Fev/73 | - 6,84 |
| 2. Sapucaí Grande | " " | - 5,76 |
| 3. S. Francisco | " " | - 5,65 |
| 4. Doce | " " | - 5,30 |
| 5. Araçuaí | " " | - 5,10 |
| 6. Paranaíba | Out/71 - Set/72 | - 6,07 |
| B) S. Paulo | | |
| 1. Paraíba | Out/71 - Set/72 | - 5,67 |
| 2. Grande | " " | - 5,83 |
| 3. Paraná | Jan/72 - Dez/72 | - 5,43 |
| 4. Piracicaba | Mai/68 - Abr/72 | - 6,33 |
| C) Paraná | | |
| 1. Iguaçu | Fev/72 - Jan/73 | - 5,47 |

Considerando-se as médias anuais da tabela 5.17, conclui-se que os rios do norte de M. Gerais, são ligeiramente mais ricos em ¹⁸O (δ18‰ = -5,3) do que os rios do sul (δ18‰ = -6,2). Este fato pode ser explicado pelo item 5.2.1., onde se conclui que, as chuvas do norte de M. Gerais são mais ricas em ¹⁸O do que as chuvas do sul. Por

outro lado, sendo o norte de Minas, mais quente do que o sul, isto pode provocar uma maior evaporação nos rios do norte e conseqüentemente um maior enriquecimento em isótopos pesados. As águas do rio Grande, no sul de Minas (ponto MG-1) são mais pobres em ^{18}O ($\delta^{18}\text{‰} = -6,84$) do que no Triângulo (ponto SP-2) onde $\delta^{18}\text{‰} = -5,83$, embora o período considerado não seja exatamente o mesmo.

A média das concentrações médias anuais de ^{18}O dos rios Grande e Paranaíba, antes de se unirem, é $\delta^{18}\text{‰} = -5,9$, enquanto que o rio Paraná, logo após a sua formação, apresenta uma concentração média anual igual a $-5,4$. Os três rios apresentam concentrações bastante próximas, não havendo possibilidade de se calcularem as contribuições dos rios Grande e Paranaíba na formação do Paraná.

A concentração média ponderada de ^{18}O da água de chuva de Lavras ($\delta^{18}\text{‰} = -6,57$), é bem próxima da concentração média anual de ^{18}O do rio Grande ($\delta^{18}\text{‰} = -6,84$), próximo a Lavras. O mesmo acontece com as cidades de Araçuaí ($\delta^{18}\text{‰} = -5,05$) e rio Araçuaí ($\delta^{18}\text{‰} = -5,10$), Governador Valadares ($\delta^{18}\text{‰} = -4,45$) e rio Doce ($\delta^{18}\text{‰} = -5,30$), Piracicaba ($\delta^{18}\text{‰} = -6,54$) e rio Piracicaba ($\delta^{18}\text{‰} = -6,33$). Um estudo procurando relacionar águas de chuva e de rios, com intuito de dividir os estados em bacias, é praticamente impossível neste trabalho, devido ao pouco número de localidades consideradas.

5.4.2. Relação entre $\delta^{18}\text{‰}$ e Vazão

Procurando correlacionar, para os rios Paraná (SP) e Iguaçu (PR), a vazão ou altura da água em metros

(x) com a concentração de ^{18}O (y), através da equação $y = a + bx$, não se obtiveram resultados satisfatórios. Os coeficientes de correlação para os dois rios foram muito baixos e não significativos estatisticamente.

6- CONCLUSÕES

O estudo das concentrações de D e ^{18}O , em águas de chuva e de rios dos estados de M. Gerais, S. Paulo e Paraná, permite chegar às seguintes conclusões:

1) a equação de regressão obtida para a correlação entre $\delta\text{D}\%$ e $\delta^{18}\%$ ($\delta\text{D} = 9,22 + 7,17 \delta^{18}$), em águas de chuva, é bastante parecida com as equações apresentadas por outros autores, sendo que o parâmetro $a = \delta\text{D} - b\delta^{18}$ aumenta de sul para norte;

2) os estados de M. Gerais e S. Paulo, podem ser divididos em regiões, baseando-se nos valores de $\delta^{18}\text{m}\%$, o que não acontece com o estado do Paraná;

3) o "amount effect" é o principal responsável pelas variações das concentrações de D e ^{18}O , nos estados de M. Gerais e S. Paulo;

4) a correlação entre $\delta^{18}\text{m}\%$ anual e $\delta^{18}\text{m}\%$ de verão, serve para medir o "amount effect";

5) os fatores altitude, latitude e temperatura média anual, quando correlacionados com $\delta^{18}\text{m}\%$, apresentam, em geral, resultados preconizados pela teoria;

6) a correlação entre $\delta^{18}\%$ e precipitação, é praticamente a mesma obtida entre $\delta\text{D}\%$ e precipitação, comprovando as variações paralelas de $\delta\text{D}\%$ e $\delta^{18}\%$;

7) em algumas cidades do estado de S. Paulo, as concentrações de ^{18}O são influenciadas pela temperatura

média mensal, o que não acontece nos estados de M. Gerais e Paraná;

8) devido à periodicidade na variação das concentrações de D e ^{18}O em águas de chuva, recomenda-se, para um outro trabalho, uma aplicação da teoria de regressão periódica ou análise harmônica;

9) os rios estudados apresentam pouca variação nas concentrações de ^{18}O , sem periodicidade definida;

10) os rios do norte de M. Gerais são mais ricos em ^{18}O do que os rios do sul deste estado;

11) os rios Grande, Paranaíba e Paraná, apresentam concentrações de ^{18}O bem próximas, sendo difícil o cálculo das contribuições dos dois primeiros na formação do terceiro;

12) não há correlação entre concentração de ^{18}O e vazão, para os rios Paraná e Iguazú.

7 - RESUMO

O presente trabalho foi feito com o objetivo de se estudar as concentrações de deutério (D) e oxigênio-18 (^{18}O) das águas de chuva e de alguns rios dos estados de M. Gerais, S. Paulo e Paraná, procurando correlacionar tais concentrações com as condições de clima das regiões. As amostras mensais foram preparadas e analisadas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-Piracicaba), sendo utilizados os espectrômetros de massa modelos CH-4 (^{18}O) e GD-150 (D) da Varian-Mat.

Para a correlação entre D e ^{18}O em águas de chuva dos três estados, foi encontrada a equação $\delta\text{D} = 9,22 + 7,17\delta^{18}$. Considerando-se as equações encontradas para os três estados separadamente, observou-se que o parâmetro $a = \delta\text{D} - b\delta^{18}$ aumenta do sul para o norte. Para o rio Piracicaba, a relação entre D e ^{18}O , é expressa por $\delta\text{D} = -10,98 + 4,88\delta^{18}$.

As cidades do norte de M. Gerais apresentam $\delta^{18}\text{m}\%$ em torno de -4,6%; as cidades intermediárias -5,5% e as cidades do sul -7,0%. No estado de S. Paulo, as cidades litorâneas, de baixa altitude, possuem $\delta^{18}\text{m}\%$ ao redor de -4,3%, as cidades mais afastadas da costa -5,4% e as cidades intermediárias -6,4%. Para o estado do Paraná não foi possível uma divisão adequada.

Procurando relacionar $\delta^{18}\text{m}\%$ com as condições de clima, verificou-se que: há uma correlação alta e estatisticamente significativa, entre $\delta^{18}\text{m}\%$ e altitude nos três estados; há uma correlação estatisticamente significativa entre $\delta^{18}\text{m}\%$ e temperatura média anual; nos estados de M. Gerais e Paraná e não significativa no estado de S.

Paulo; às correlações entre $\delta^{18}\text{O}$ e latitude, $\delta^{18}\text{O}$ e umidade relativa média anual, não apresentaram bons coeficientes de correlação. A correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ anual e $\delta^{18}\text{O}$ de verão, apresentou altos coeficientes de correlação, estatisticamente significativos para M. Gerais e S. Paulo e não significativo para o estado do Paraná.

A correlação obtida entre $\delta^{18}\text{O}$ e precipitação é praticamente a mesma entre δD e precipitação, mostrando que as concentrações de D e ^{18}O variam paralelamente. A correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ e precipitação ("amount effect"), é estatisticamente significativa em 10 cidades de M. Gerais, 9 cidades de S. Paulo e não significativa para as cidades do Paraná, mostrando que o "amount effect" é o principal responsável pelas variações nas concentrações de ^{18}O nos dois primeiros estados. Observou-se uma certa periodicidade na variação das concentrações de isótopos pesados, principalmente nas cidades amostradas por mais de um ano.

Os rios estudados apresentam pequena variação nas concentrações de ^{18}O , sem periodicidade definida. Os rios do norte de M. Gerais ($\delta^{18}\text{O} = -5,3$) são ligeiramente mais ricos em ^{18}O do que os rios do sul ($\delta^{18}\text{O} = -6,2$). As águas do rio Grande no sul de Minas são mais pobres em ^{18}O ($\delta^{18}\text{O} = -6,84$) do que no triângulo ($\delta^{18}\text{O} = -5,83$). Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ para os rios Grande (-5,83), Paranaíba (-6,07) e Paraná (-5,43), são bastante próximos, não havendo possibilidade de se calcularem as contribuições dos dois primeiros na formação do terceiro. Para os rios Paraná e Iguaçu, não há correlação entre vazão e $\delta^{18}\text{O}$.

8- SUMMARY

The objectives of this experiment were the study of rain water and river water from the states of Minas Gerais, São Paulo and Paraná concerning the deuterium(D) and oxygen-18 (^{18}O) concentrations and the relationship between these concentrations and the climate conditions of the studied areas. Monthly samples were prepared and analyzed at the "Centro de Energia Nuclear de Agricultura (CENA-Piracicaba)" with the use of CH-4 (^{18}O) and DG-150 (■) mass spectrometer of Varian-Mat.

To correlate the D and ^{18}O of the rain water the equation $\delta\text{D} = 9,22 + 7,17\delta^{18}$ was found. Separately, equations found from the three states (Minas Gerais, São Paulo and Paraná) gave the parameter $a = \delta\text{D} - b\delta^{18}$ increasing from South to North. For the Piracicaba river the D and ^{18}O the relationship is expressed by $\delta\text{D} = -10,98 + 4,88\delta^{18}$.

Cities from North of the state of Minas Gerais had $\delta^{18}\text{m}\%$ nearly -4,6%; the middle cities -5,5%; and the cities from the South -7,0%. Cities from the coast of the state of São Paulo, with low altitude, had $\delta^{18}\text{m}\%$ almost -4,3%; the cities far away from the coast -5,4% and the middle cities -6,4%. For the state of Paraná an adequate division was impossible.

In reference to the $\delta^{18}\text{m}\%$ and the climate conditions, it was found that: there is a high and significant statistical correlation between the $\delta^{18}\text{m}\%$ and the altitude in the three states; it has a significant and statistical correlation between the $\delta^{18}\text{m}\%$ and the annual temperature average in Minas Gerais and Paraná, and a non significant correlation in the state of São Paulo; the correla-

tions between the $\delta^{18}\text{O}$ and the latitude, the $\delta^{18}\text{O}$ and the annual relative moisture average hadn't good coefficients. The correlation between the annual $\delta^{18}\text{O}$ and the summer $\delta^{18}\text{O}$ showed high coefficients, statistically significant to Minas Gerais and São Paulo and non-significant to Paraná.

The correlation between the $\delta^{18}\text{O}$ and the precipitation is practically the same between the δD and the precipitation, showing that D and ^{18}O concentrations diversify in parallel. The correlation between the $\delta^{18}\text{O}$ and the precipitation (amount effect) is statistically significant in 10 cities of Minas Gerais state, 9 cities of São Paulo, and non-significant in the cities of Paraná, showing that the amount effect is responsible for the variations in the ^{18}O concentrations in São Paulo and Minas Gerais states. Periodicity was noted in the variability of heavy isotopes, specially in the cities sampled for most than one year.

The studied rivers had little variation in the ^{18}O concentration without a definite periodicity. The rivers from the North of M. Gerais ($\delta^{18}\text{O} = -5,3$) are slightly richer in ^{18}O than the rivers from the South ($\delta^{18}\text{O} = -6,2$). The waters from Grande river in the South of Minas Gerais are poorer in ^{18}O ($\delta^{18}\text{O} = -6,84$) than the water from the Triângulo ($\delta^{18}\text{O} = -5,83$). The $\delta^{18}\text{O}$ data from Grande river (-5,83), Paranaíba (-6,07) and Paraná (-5,43) are very similar and it isn't possible to calculate the contribution of the first and second rivers in the formation of the third. There isn't a correlation between the water flow and the $\delta^{18}\text{O}$ of the Paraná river and Iguaçu river.

9 - BIBLIOGRAFIA

1. ASTON, F.W. A Positive Ray Spectrograph. Phil. Mag., 38:707-15, 1919.
2. BLISS, C.I. Periodic Regression in Biology and Climatology. Bulletin Connecticut Agricultural Experiment Station, New Haven, (615):1-55. 1958.
3. BOTTINGA, Y. & CRAIG, H. Oxygen Isotopes Fractionation Between CO₂ and Water and the Isotopic Composition of Marine Atmospheric CO₂. Earth Planetary Science, 5:285-95, 1968.
4. COPLEN, T.B. & CLAYTON, R.N. Hydrogen Isotopic Composition of NBS and IAEA Stable Isotope Water Reference Samples. Geochimica et Cosmochimica Acta. Londres, 37:2347-49, 1973.
5. CRAIG, H. Isotopic Variations in Meteoric Waters. Science, Nova York, 133(3465):1702-03, 1961a.
6. ———. Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. Science, Nova York, 133(3467):1833-4, 1961b.
7. ———; BOATO, G. & WHITE, D.E. Isotopic Geochemistry of Thermal Waters. Nat. Acad. Sci., Nucl. Sci. Ser. Rep., 19:29-36, 1956.
8. ———; GORDON, L.J. & HORIBE, Y. Isotopic Exchange Effects in the Evaporation of Water. Journal of Geophysical Research, Washington, 68(17)5079-88. Setembro de 1963.

9. CROOKES, W. Elements and Meta-Elements. Journal of Chemical Society, Londres, 53:487-505, 1888.
10. DANSGAARD, W. The Abundance of ^{18}O in Atmospheric Water and Water Vapour. Tellus, Suécia, 5(4):461-9, novembro de 1953.
11. ———. The ^{18}O Abundance in Fresh Water. Geochimica et Cosmochimica Acta, Londres, 6(5):241-60, dezembro de 1954.
12. ———. The content of Heavy Oxygen Isotope in the Water Masses of the Philippine Trench. Deep-Sea Research, 6:346-50, 1960.
13. ———. The Isotopic Composition of Natural Waters. Meddelelser om Grønland, Bd.165, Nr.2: 120 p.1961.
14. ———. Stable Isotopes in Precipitation. Tellus, Suécia, 16(4):436-68, novembro de 1964.
15. DISME. Ministério da Agricultura, Arquivos do 5º Distrito de Meteorologia, Belo Horizonte (não publicado).
16. DISME. Ministério da Agricultura, Arquivos do 7º Distrito de Meteorologia, São Paulo (não publicado).
17. EHHALT, D.; KNOT, K; NAGEL, J.F. & VOGEL, J.C. Deuterium and Oxygen-18 in Rain Water. Journal of Geophysical Research, Washington, 68(13):3775-80, julho de 1963.

18. EPSTEIN, S. Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Ratios of Fresh Water and Ice. Nat. Acad. Sci., Nucl. Sci. Ser. Rep., 19:20-25, 1956.
19. EPSTEIN, S. & MAYEDA, T. Variations of the ^{18}O Content of the Waters From Natural Sources. Geochimica et Cosmochimica Acta, Londres, 4(5):213-24, novembro de 1953.
20. ERIKSON, E. Deuterium and Oxygen-18 in Precipitation and Others Natural Waters. Some Theoretical Considerations. Tellus, Suécia, 17(4):498-512, novembro de 1965.
21. FRIEDMAN, I. Deuterium Content of Natural Waters and Other Substances. Geochimica et Cosmochimica Acta Londres, 4(2):89-103, Agosto de 1953.
22. ——— & WOODCOCK, A.H. Determination of Deuterium-Hydrogen Ratios in Hawaiian Waters. Tellus, Suécia, 9(4):553-6, 1957.
23. ———; MACHTA, L. & SOLLER, R. Water Vapour Exchange Between a Water Droplet and its Environment. Journal of Geophysical Research, Washington, 67(7):2761-66, 1962.
24. ———; REDFIELD, A.C.; SCHOEN, B. & HARRIS, J. The Variation of the Deuterium Content of Natural Waters in the Hydrologic Cycle. Reviews of Geophysics, Washington, 2(1):177-224, fevereiro de 1964.

25. GAT, J.R. Comments on the stable Isotope Method in Regional Ground-water Investigations. Water Resources Research, Viena, 7(4):980-93, agosto de 1971.
26. ——— & DANGAARD, W. Stable Isotope Survey of the Fresh Water Occurrences in Israel and the Northern Jordan Rift Valley. Journal of Hydrology, Amsterdam, 16:177-212. 1972.
27. GIAQUE, W.F. & JOHNSTON, H.L. An Isotope of Oxygen ' Mass-18. Interpretation of the Atmospheric Absorption Bands. Journal of American Chemical Society, 51: 1436-31, 1929.
28. GILFILLAN, E.S. Jr. The Isotopic Composition of Sea Water. Journal of American Chemical Society, 56: 406-08, 1934.
29. HORIBE, Y. & KOBAYAKAWA, M. Deuterium Abundance of Natural Waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, ' Londres, 20(4):273-83, novembro de 1960.
30. I.A.C. Secretaria da Agricultura, Arquivos do Instituto Agronômico de Campinas, Campinas (não publicado).
31. I.B.G.E. Carta do Brasil ao Milionésimo, Ministério do Planejamento e Coordenação Geral, Fundação I.B.G.E., 1972.
32. KIRSHENBAUN, I. Physical Properties and Analysis of Heavy Water. New York, McGraw-Hill Book Company, ' 1951. 427 p.

33. LEOPOLDO, P.R. Investigação do Fracionamento Isotópico da Água no Solo. Dissertação Para Mestrado. Piracicaba, CENA-ESALQ-USP, 1972. 104 p.
34. LEWIS, G.N. & CORNISH, R.E. Separation of the Isotopic Forms of H_2O by Fractional Distillation. Journal of American Chemical Society, 55:2616-17, 1933.
35. LLOYD, R. Oxygen Isotope Enrichment of Sea Water by Evaporation. Geochimica et Cosmochimica Acta, London, 30:801-14, 1966.
36. MATSUI, E.; SALATI, E. & FERRAZ, E.S.B. Medida da Variação Natural da Relação D/H em Amostras D'Água. Boletim Científico 001, Piracicaba, CENA-ESALQ-USP, 1971. 31 p.
37. MERLIVAT, L.; BOTTER, R. & NIEF, G. Fractionnement Isotopique au Cours de la Distillation de L'Eau. Journal Chim. Phys., Paris, 60:56-61, 1963.
38. RIESENFELD, E.H. & CHANG, T.L. Dampfdruck, Seidepunkt und Verdampfungswarme von HDD und $H_2^{18}O$. Zs. Physikal Chem., 33:127-32, 1936.
39. SALATI, E.; CERVELLINI, A. & GODOY, H. Medidas de Concentrações de ^{18}O em Águas de Chuva do Estado de São Paulo. Boletim Científico 003, Piracicaba, CENA-ESALQ-USP, 1972a, 24p.
40. ———; GUSMÃO, G.A.; MATSUI, E. & CERVELLINI, A. Estudo Preliminar das Concentrações de ^{18}O e D em Águas do Nordeste Brasileiro. Boletim Científico 002, Piracicaba, CENA-ESALQ-USP, 1971. 30 p.

41. _____; MATSUI, E. & CERVELLINI, A. Concentrações de ^{18}O e D em Amostras de Água de Rios do Brasil. 1º Relatório, Piracicaba, CENA-ESALQ-USP, 1972b, 3 p.
42. SANTIAGO, M.M.F. Fracionamento Isotópico da Água Durante a Evaporação; Dissertação Para Mestrado. Piracicaba, CENA- Esc. Politécnica - USP, 1972, 65 p.
43. S.A.P. Arquivos da Secretaria da Agricultura do Paraná, Departamento de Produção Vegetal, Divisão de Meteorologia, Curitiba (não publicado).
44. THONSON, J.J., Rays of Positive Electricity. Phil.Mag. 21:225-49. 1911.
45. TRIVELIN, P.C.O.; SALATI, E. & MATSUI, E. Preparo de Amostras Para Análise de ^{15}N por Espectrometria de Massa. Boletim Técnico 003, Piracicaba, CENA-ESALQ-USP, 1973, 41 p.
46. U.F.P. Arquivos da Universidade Federal do Paraná, Faculdade de Agronomia, Departamento de Fitotecnia, Curitiba (não publicado).
47. UREY, H.C., BRICKWEDDE, F.G. & MURPHY, G.M. A Hydrogen Isotope of Massa 2 and its Concentration. Physical Review, 40:1-15, 1932.
48. WAHL, M.H. & UREY, H.C. The Vapour Pressure of the Isotopic Forms of Water. Journ. Chem. Phys., 3:411-14, 1935.

49. ZHAVORONKOV, N. et alli Some Physical chemical Constants of Heavy Oxygen Water. Chemical Abstracts, 3827, 1956.
50. ———. UVAROF & SEVRYUGOVA Primenenie Mechenykh. Atomov Anal. Khim. Akad. Nauk. USSR, pp. 223-33, 1955.

Apêndice 1 - Concentrações de D e ^{18}O em águas de chuva,
com as principais características de clima ,
das cidades do estado de M. Gerais.

| Date | 1 9 7 2 | | | | | | | | | | | | 1 9 7 3 | | |
|---------------|---------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|--|--|
| | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Agp. | Set. | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | | |
| D/H δ% | -26,7 | -21,0 | - 3,8 | - | +0,9 | + 8,4 | + 6,5 | - | - | - | - | - | - | | |
| 180/160 δ% | - 5,6 | - 4,3 | - 2,0 | - | -1,0 | + 0,7 | - 1,2 | - 3,0 | - 4,1 | - 8,7 | - 1,6 | - 2,5 | - | | |
| Prec. mm | 131,8 | 65,5 | 1,3 | 0,0 | 6,4 | 0,2 | 4,4 | 75,1 | 318,7 | 331,4 | 82,7 | 167,2 | 230,5 | | |
| Temp. °C | 23,7 | 22,5 | 20,4 | 20,2 | 20,1 | 21,7 | 23,0 | 23,2 | 23,8 | 23,0 | 24,8 | 24,9 | 23,8 | | |
| U.R. % | 70 | 73 | 66 | 62 | 58 | 48 | 50 | 60 | 77 | 79 | 69 | 74 | 82 | | |
| D/H δ% | -26,7 | -22,9 | + 7,4 | - | +21,1 | - | + 9,5 | + 4,1 | -20,0 | - 8,7 | - 5,0 | + 6,5 | - | | |
| 180/160 δ% | - 4,3 | - 4,7 | - 0,4 | - | - 4,6 | - | - 0,4 | + 0,3 | - 4,0 | - 4,1 | - 3,1 | - 1,4 | - | | |
| Prec. mm | 143,9 | 73,4 | 8,9 | 0,0 | 3,8 | 0,8 | 4,3 | - | 171,2 | 402,5 | 123,3 | 31,1 | - | | |
| Temp. °C | 25,1 | 23,9 | 22,7 | 20,9 | 22,6 | 24,1 | 26,2 | - | 26,0 | 24,7 | 26,3 | 26,3 | - | | |
| U.R. % | 72 | 70 | 64 | 61 | 56 | 48 | 49 | - | 71 | 75 | 69 | 70 | - | | |

[Local]

3. Montes Claros

4. São Francisco

| Local | Data | 1972 | | | | | | | | | | | | 1973 | | |
|------------------|----------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|---|
| | | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | | |
| 5. João Pinheiro | D/H | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | δ% | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 180/160 | -7,7 | -3,6 | +0,7 | - | -1,6 | - | -1,5 | - | -7,4 | -7,5 | -1,2 | -4,2 | - | - | - |
| | Prec. mm | 171,2 | 36,6 | 5,5 | 0,0 | - | 6,8 | - | - | 239,8 | 253,0 | 162,7 | 115,8 | 231,5 | - | - |
| | Temp. °C | 22,8 | 21,3 | 21,0 | 19,6 | - | 21,7 | - | - | 24,2 | 23,8 | 24,5 | 25,1 | 24,3 | - | - |
| U.R. % | 72 | 68 | 67 | 61 | - | 55 | - | - | 80 | 78 | 73 | 72 | 78 | - | - | |
| 6. Uberaba | D/H | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | δ% | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 180/160 | -5,8 | -8,7 | -6,3 | - | -4,5 | -0,4 | -2,9 | -3,1 | -7,8 | -10,7 | -5,4 | -3,3 | - | - | - |
| | Prec. mm | 188,8 | 148,7 | 45,5 | 0,3 | 53,0 | 2,4 | 131,3 | 410,0 | 233,9 | 188,9 | 181,0 | 204,9 | 297,6 | - | - |
| | Temp. °C | 22,9 | 20,1 | 19,7 | 18,3 | 18,1 | 20,4 | 19,8 | 22,0 | 23,2 | 23,2 | 24,2 | 24,2 | 23,9 | - | - |
| U.R. % | 79 | 72 | 67 | 64 | 65 | 57 | 61 | 71 | 80 | 74 | 77 | 77 | 79 | - | - | |

| Data | 1972 | | | | | | | | | | | | 1973 | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|--------|--|--|
| | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | | |
| D/H δ% | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| 180/160 δ% | -3,7 | -3,8 | -1,9 | -2,1 | -0,7 | -0,6 | -3,4 | -4,4 | -8,2 | -3,3 | -1,5 | -2,2 | - | | |
| Prec. mm | 86,6 | 23,2 | 8,2 | 45,7 | 25,9 | 9,8 | 65,2 | 76,5 | 243,7 | 183,3 | 71,6 | 23,4 | 162,5, | | |
| Temp. OC | 23,8 | 21,5 | 20,0 | 19,6 | 19,0 | 20,2 | 20,4 | 21,9 | 23,3 | 22,9 | 26,9 | 27,2 | 25,8 | | |
| U.R. % | 81 | 84 | 83 | 84 | 86 | 82 | 78 | 80 | 79 | 81 | 74 | 75 | 83 | | |
| D/H δ% | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| 180/160 δ% | -4,2 | -2,6 | -1,6 | - | - | -1,1 | -1,1 | -2,0 | -7,5 | -5,7 | -2,9 | -1,5 | - | | |
| Prec. mm | 66,1 | 72,6 | 12,0 | 0,0 | - | 2,2 | 17,4 | 55,5 | 257,7 | 146,2 | 216,0 | 82,4 | 350,1 | | |
| Temp. OC | 27,2 | 24,1 | 22,6 | 22,4 | - | 23,5 | 23,9 | 25,2 | 26,2 | 25,2 | 28,5 | 28,4 | 26,3 | | |
| U.R. % | 67 | 70 | 68 | 67 | - | 62 | 61 | 67 | 71 | 70 | 64 | 66 | 77 | | |

Local

9. Teofilio Otoni

10. G. Valadarias

| Data | 1 9 7 2 | | | | | | | | | | | | 1 9 7 3 | | |
|--------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|--|--|
| | Març. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | | |
| D/H δ% | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| 16/160 δ% | -2,5 | -3,8 | -2,2 | - | +1,3 | +1,3 | -1,3 | -3,5 | -6,1 | -8,2 | -0,3 | -1,2 | - | | |
| Prec. mm | 74,8 | 32,2 | 3,8 | 0,0 | 6,9 | 4,4 | 28,5 | 61,2 | 162,3 | 156,6 | 14,3 | 20,1 | 232,2 | | |
| Temp. °C | 25,8 | 24,0 | 22,6 | 20,5 | 22,2 | 23,8 | 24,4 | 26,1 | 26,0 | 24,8 | 27,0 | 28,4 | 24,0 | | |
| U.R. % | 78 | 79 | 75 | 73 | 73 | 68 | 70 | 72 | 80 | 86 | 76 | 72 | 80 | | |
| D/H δ% | -50,6 | -33,6 | -49,0 | -52,2 | -38,7 | -15,1 | -6,3 | -28,2 | -46,7 | -91,8 | -14,3 | -15,9 | - | | |
| 13/160 δ% | -8,2 | -6,8 | -8,0 | - | -6,4 | -4,4 | +4,4 | -5,6 | -8,0 | -11,7 | -4,2 | -4,1 | - | | |
| Prec. mm | 118,1 | 86,6 | 37,1 | 2,3 | 73,1 | 59,1 | 85,2 | 180,3 | 158,0 | 269,2 | 209,2 | 88,7 | 152,1 | | |
| Temp. °C | 21,7 | 17,6 | 15,9 | 14,3 | 14,4 | 16,2 | 18,4 | 20,5 | 21,5 | 21,9 | 23,1 | 23,8 | 22,1 | | |
| U.R. % | 80 | 82 | 80 | 80 | 77 | 76 | 73 | 75 | 83 | 80 | 84 | 79 | 81 | | |

Araçuaí

11

São Lourenço

12

Apêndice 2 - Concentrações de D e ^{18}O em águas de chuva,
com as principais características de clima,
das cidades do estado de S. Paulo.

| Data | 1966 | | | | | 1969 | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. |
| D/H δ% | -30,0 | - | -64,5 | -35,2 | -55,4 | -23,7 | -14,2 | -13,2 | - | - | - | - | - |
| 180/160 δ% | -5,7 | -6,0 | -9,4 | -6,4 | -8,2 | -4,7 | -4,0 | -2,9 | - | - | - | - | - |
| Prec. mm | 106,6 | 135,8 | 306,8 | 283,0 | 226,0 | 112,0 | 55,6 | 41,4 | - | - | - | - | - |
| Temp. °C | 14,2 | 15,8 | - | 17,0 | 17,4 | 16,2 | 13,7 | 11,6 | - | - | - | - | - |
| U.R. % | 95 | 93 | 93 | 95 | 96 | 96 | 92 | 90 | - | - | - | - | - |
| D/H δ% | +9,1 | - | -64,4 | -46,1 | -58,1 | -17,2 | -13,9 | -15,7 | -10,9 | -0,9 | +1,9 | +5,0 | -16,3 |
| 180/160 δ% | 0,0 | -5,3 | -9,4 | -7,1 | -8,4 | -3,9 | -4,0 | -3,6 | -3,7 | -0,9 | -1,7 | -1,0 | -3,5 |
| Prec. mm | 106,8 | 65,9 | 93,3 | 205,7 | 189,3 | 123,1 | 85,0 | 91,3 | 32,8 | 2,8 | 16,0 | 18,5 | 133,2 |
| Temp. °C | 22,9 | 26,4 | 24,1 | 25,0 | 24,5 | 23,4 | 21,4 | 20,0 | 18,9 | 18,9 | 21,7 | 24,8 | 21,8 |
| U.R. % | 61 | 63 | 68 | 69 | 74 | 74 | 72 | 69 | 68 | 63 | 58 | 53 | 72 |

Local

1. Campos do Jordão

2. Mocooca

| Data | 1 9 6 6 | | | | | | 1 9 6 9 | | | | | | |
|---------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. |
| D/H δ% | - | -44,0 | -66,0 | -36,9 | - | -24,5 | -13,1 | -19,5 | -23,4 | - | - 9,9 | +16,5 | -21,2 |
| 180/160 δ% | -2,4 | - 6,7 | -10,7 | - 6,6 | - | - 5,2 | - 3,9 | - 4,2 | - 5,3 | - | - 3,1 | + 1,1 | - |
| Prec. mm | 54,8 | 79,9 | 227,9 | 164,3 | 186,2 | 178,1 | 73,7 | 15,8 | 13,1 | 0,8 | 52,2 | 21,3 | 141,8 |
| Temp. °C | 20,8 | 22,9 | 24,1 | 23,8 | 24,4 | 23,0 | 20,0 | 17,6 | 16,4 | 16,7 | 18,2 | 21,1 | 19,5 |
| U.R. % | 72 | 67 | 71 | 78 | 80 | 81 | 80 | 79 | 78 | 75 | 76 | 73 | 60 |
| D/H δ% | - | - | -36,2 | - | -16,3 | -19,4 | -6,2 | -13,3 | -13,5 | -4,4 | - 6,9 | -14,0 | -12,4 |
| 180/160 δ% | - | - | - 6,1 | -4,3 | - 4,1 | - 4,5 | - | - 3,5 | - 4,2 | - 2,5 | - 1,0 | + 0,9 | - 2,5 |
| Prec. mm | 186,8 | 41,0 | 132,4 | 67,6 | 204,6 | 263,2 | 147,8 | 69,8 | 89,6 | 58,6 | 20,6 | 84,4 | 148,0 |
| Temp. °C | 20,8 | 23,8 | 24,4 | 26,4 | 26,2 | 24,9 | 21,8 | 20,1 | 17,8 | 16,9 | 17,5 | 18,8 | 18,3 |
| U.R. % | 86 | 80 | 82 | 81 | 83 | 85 | 86 | 85 | 87 | 86 | 86 | 88 | 87 |

Local

3. Pindamonhangaba

4. Paqueta-Água

| Data | 1 9 6 8 | | | | | 1 9 6 9 | | | | | | | |
|--|---------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. |
| O/H δ% | -6,2 | -37,2 | - | -69,2 | -59,4 | -19,3 | -10,3 | -2,0 | -11,6 | -3,1 | +16,1 | +13,1 | -16,1 |
| 18 ⁰ /16 ⁰ δ% | -1,9 | -5,5 | - | -9,9 | -9,0 | -3,5 | -3,3 | -1,3 | -3,4 | -1,4 | +1,7 | +0,7 | -3,6 |
| Prec. mm | 121,4 | 110,8 | 264,6 | 126,9 | 122,6 | 110,8 | 82,7 | 1,8 | 15,3 | 1,8 | 4,6 | 31,0 | 193,3 |
| Temp. °C | 23,4 | 24,9 | 23,6 | 24,4 | 24,4 | 23,6 | 21,5 | 20,2 | 19,3 | 19,2 | 22,2 | 25,0 | 22,1 |
| U.R. % | 61 | 62 | 76 | 74 | 79 | 75 | 71 | 64 | 63 | 58 | 52 | 51 | 70 |
| O/H δ% | - | - | -62,4 | -33,8 | -43,0 | -33,2 | -25,3 | -16,7 | -41,1 | +7,9 | +8,0 | -2,4 | -24,7 |
| 18 ⁰ /16 ⁰ δ% | -6,5 | -9,6 | -9,1 | -5,6 | -6,8 | -5,5 | -4,8 | - | -7,3 | -2,5 | -0,5 | -1,7 | -4,7 |
| Prec. mm | 84,7 | 40,7 | 154,7 | 184,8 | 99,2 | 137,6 | 33,9 | 20,1 | 26,4 | 8,0 | 21,0 | 82,2 | 177,1 |
| Temp. °C | 20,3 | 23,0 | 23,3 | 24,5 | 24,3 | 23,3 | 19,7 | 17,9 | 16,9 | 16,6 | 17,8 | 19,8 | 16,7 |
| U.R. % | 69 | 64 | 71 | 74 | 76 | 75 | 73 | 71 | 70 | 68 | 67 | 69 | 75 |

Local

5. latu.

5. Ribeirão Preto

| Data | 1960 | | | | | | 1968 | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. |
| D/H δ% | -25,0 | -37,7 | -77,2 | -21,8 | -34,6 | -29,5 | -20,1 | -15,1 | - | - 8,2 | - | -13,6 | -26,6 |
| 16C/160 δ% | - 4,8 | - 5,7 | -13,4 | - 4,4 | - 6,3 | - 5,8 | - 4,3 | - 4,3 | - | - 3,0 | - 1,6 | - 0,5 | - 5,4 |
| Prec. mm | 90,7 | 68,0 | 147,9 | 146,1 | 173,7 | 108,8 | 105,4 | 36,8 | 50,1 | 11,3 | 34,2 | 50,6 | 238,0 |
| Temp. oC | 18,7 | 21,3 | 21,6 | 22,9 | 22,7 | 21,8 | 18,8 | 17,4 | 16,7 | 15,8 | 16,4 | 18,7 | 17,1 |
| U.R. % | 78 | 73 | 76 | 77 | 80 | 78 | 61 | 77 | 76 | 76 | 76 | 80 | 84 |
| 1968 | | | | | | | | | | | | | |
| Data | 1968 | | | | | | 1960 | | | | | | |
| | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | Nov. | Dez. |
| D/H δ% | -23,0 | -19,6 | - 9,8 | - 4,6 | - 1,0 | - | -20,6 | + 2,2 | + 4,3 | + 3,3 | - 9,6 | - 7,4 | - 6,5 |
| 16C/160 δ% | - 4,3 | - 4,1 | - 4,0 | - 3,2 | - 2,5 | - | - 4,2 | - 2,0 | - 1,7 | + 0,4 | - 3,2 | - 3,0 | - 4,8 |
| Prec. mm | 329,9 | 172,4 | 299,4 | 227,2 | 248,0 | 192,0 | 323,0 | 81,4 | 26,2 | 63,4 | 227,2 | 307,6 | 68,6 |
| Temp. oC | 23,4 | 25,0 | 25,4 | 24,4 | 21,8 | 20,3 | 18,6 | 17,6 | 17,6 | 19,1 | 18,5 | 21,7 | 22,8 |
| U.R. % | 62 | 82 | 83 | 85 | 84 | 83 | 86 | 84 | 85 | 85 | 87 | 86 | 78 |

| Local | 1 9 7 1 | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | 1970 | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | Nov. | Dez. |
| Data | | | | | | | | | | | | | | |
| O/H | -17,9 | -17,7 | -17,0 | -13,0 | - | -18,4 | -18,3 | -9,9 | - | -18,5 | -4,2 | - | -16,3 | |
| δ% 160/160 | -4,1 | -3,9 | -4,0 | - | - | - | - | - | - | -3,6 | -1,9 | -4,0 | -3,8 | |
| Prec. mm | 95,0 | 105,2 | 356,5 | 279,3 | 180,9 | 181,7 | 69,0 | 81,1 | 272,9 | 107,4 | 114,4 | 224,5 | 390,7 | |
| Temp. °C | 22,0 | 23,9 | 25,4 | 24,5 | 21,6 | 19,4 | 17,6 | 17,8 | 18,6 | 18,5 | 19,5 | 20,5 | 22,9 | |
| U.R. % | 74 | 74 | 84 | 86 | 90 | 90 | 90 | 90 | 89 | 88 | 89 | 88 | 88 | |
| | | 1 9 6 8 | | | | | | | | | | | | |
| Data | | | | | | | | | | | | | | |
| O/H | -3,2 | -51,6 | -68,5 | -28,4 | -35,1 | -17,9 | -18,7 | -27,1 | -0,2 | -14,6 | -0,7 | +19,2 | -16,7 | |
| δ% 160/160 | -6,4 | -7,6 | -10,2 | -5,3 | -6,1 | -3,9 | -4,7 | -5,3 | -2,8 | -4,0 | +0,5 | +0,9 | -4,5 | |
| Prec. mm | 121,8 | 91,5 | 144,7 | 74,8 | 184,7 | 93,6 | 80,9 | 10,8 | 24,7 | 6,7 | 5,2 | 29,6 | 157,0 | |
| Temp. °C | 23,7 | 25,1 | 24,2 | 25,2 | 25,3 | 24,7 | 22,1 | 20,8 | 19,7 | 19,7 | 22,2 | 24,8 | 22,2 | |
| U.R. % | 58 | 62 | 73 | 72 | 76 | 71 | 66 | 63 | 62 | 57 | 53 | 52 | 71 | |

Local 10. Pindorama

Local 9. Ubatuba

| Data | 1970 | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | Nov. | |
| 10. Pindorama (Cont.) [Local] | | | | | | | | | | | | | | |
| D/H δ% | -43,0 | -48,4 | -75,0 | -51,0 | -37,8 | -2,5 | -39,2 | -16,4 | -17,8 | +7,3 | +3,2 | +5,4 | -33,9 | |
| 180/160 δ% | -7,0 | -7,6 | -10,9 | -7,8 | -6,2 | -1,0 | -4,1 | -3,9 | -3,3 | -0,5 | +3,2 | -1,0 | -6,1 | |
| Prec. mm | 235,8 | 118,1 | 257,6 | 291,7 | 100,4 | 34,8 | 24,0 | 49,9 | 16,9 | 65,5 | 96,3 | 138,2 | 109,8 | |
| Temp. °C | 23,5 | 23,3 | 24,0 | 23,1 | 24,0 | 22,5 | 21,3 | 20,3 | 18,9 | 19,7 | 21,4 | 23,0 | 22,6 | |
| U.R. % | 78 | 74 | 80 | 83 | 79 | 73 | 72 | 73 | 68 | 60 | 72 | 72 | 68 | |
| | 1971 | | | | | | | | | | | | | |
| 10. Pindorama (cont.) [Local] | | | | | | | | | | | | | | |
| D/H δ% | -7,0 | -1,9 | -30,1 | -31,7 | -24,2 | -29,4 | -45,6 | -20,2 | -31,8 | -10,6 | -26,0 | -42,9 | -43,5 | |
| 180/160 δ% | -2,6 | -1,7 | -4,9 | -5,7 | -4,6 | -4,9 | -7,3 | -4,2 | -5,2 | -2,0 | -4,7 | - | - | |
| Prec. mm | 117,2 | 67,6 | 126,9 | 157,6 | 42,7 | 54,3 | 134,2 | 48,3 | 7,5 | 43,9 | 78,2 | 85,7 | 214,8 | |
| Temp. °C | 24,8 | 24,9 | 24,5 | 24,3 | 22,2 | 19,8 | 18,4 | 18,6 | 20,6 | 21,3 | 22,4 | 22,7 | 23,3 | |
| U.R. % | 71 | 72 | 75 | 77 | 74 | 73 | 75 | 66 | 58 | 65 | 70 | 69 | 82 | |

Apêndice 3 - Concentrações de D e ^{18}O em águas de chuva,
com as principais características de clima,
das cidades do estado do Paraná.

| Data | 1970 | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | Nov. | Dez. | Jan. | Feb. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | |
| Local | | | | | | | | | | | | | |
| D/H | -13,9 | -37,9 | - | -22,9 | -32,5 | -73,6 | -56,4 | - | -18,9 | - | -19,7 | -28,2 | |
| δ% | | | | | | | | | | | | | |
| 18 ₀ /16 ₀ | -4,3 | -6,2 | - | -4,5 | -6,1 | -10,4 | -8,6 | - | -1,5 | - | -3,8 | -6,7 | |
| δ% | | | | | | | | | | | | | |
| Prec. mm | 65,5 | 409,5 | 185,5 | 152,6 | 259,2 | 118,3 | 193,2 | 146,4 | 158,0 | 26,4 | 177,8 | 69,5 | |
| Temp. OC | 18,0 | 20,6 | 21,4 | 21,0 | 20,2 | 16,8 | 14,2 | 12,6 | 13,7 | 14,9 | 16,6 | 17,2 | |
| U.R. % | 77 | 80 | 83 | 84 | 87 | 85 | 90 | 92 | 88 | 88 | 84 | 84 | |
| D/H | -16,7 | -48,7 | -25,8 | -23,1 | -24,3 | -72,3 | -50,9 | - | -14,5 | +12,4 | +4,4 | -23,1 | |
| δ% | | | | | | | | | | | | | |
| 18 ₀ /16 ₀ | -3,7 | -7,8 | -4,9 | +5,2 | -2,7 | -9,5 | -7,0 | - | -1,4 | +0,7 | -1,0 | -6,1 | |
| δ% | | | | | | | | | | | | | |
| Prec. mm | 57,7 | 382,0 | 160,4 | 300,2 | 121,8 | 125,8 | 187,3 | 112,4 | 115,4 | 8,2 | 118,2 | 59,8 | |
| Temp. OC | 19,3 | 20,8 | 21,5 | 21,6 | 20,9 | 17,2 | 15,6 | 13,8 | 14,0 | 15,4 | 19,6 | 17,0 | |
| U.R. % | 72 | 78 | 79 | 80 | 81 | 83 | 87 | 85 | 76 | 77 | 76 | 78 | |
| 4 Villa 6 In | | | | | | | | | | | | | |

1971

3. Fide stal

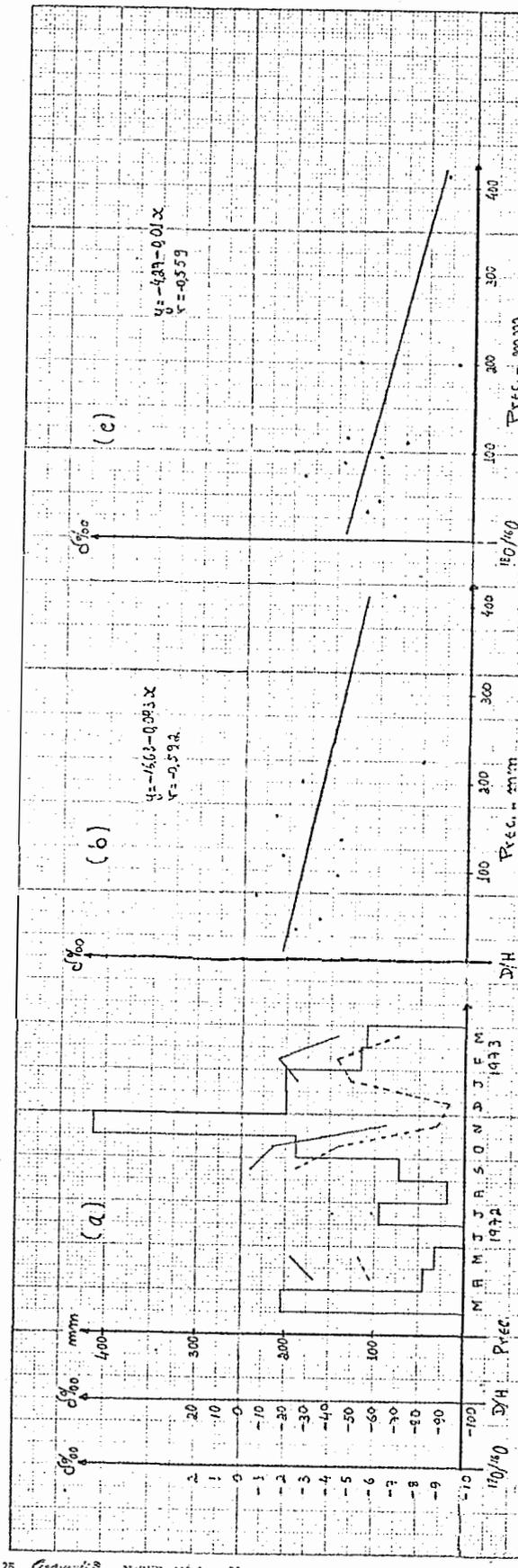
4 Villa 6 In

Apêndice 4 - Concentrações de D (só para rio Piracicaba)
¹⁸O em águas de rios dos estados de M.Gerais,
S. Paulo e Paraná.

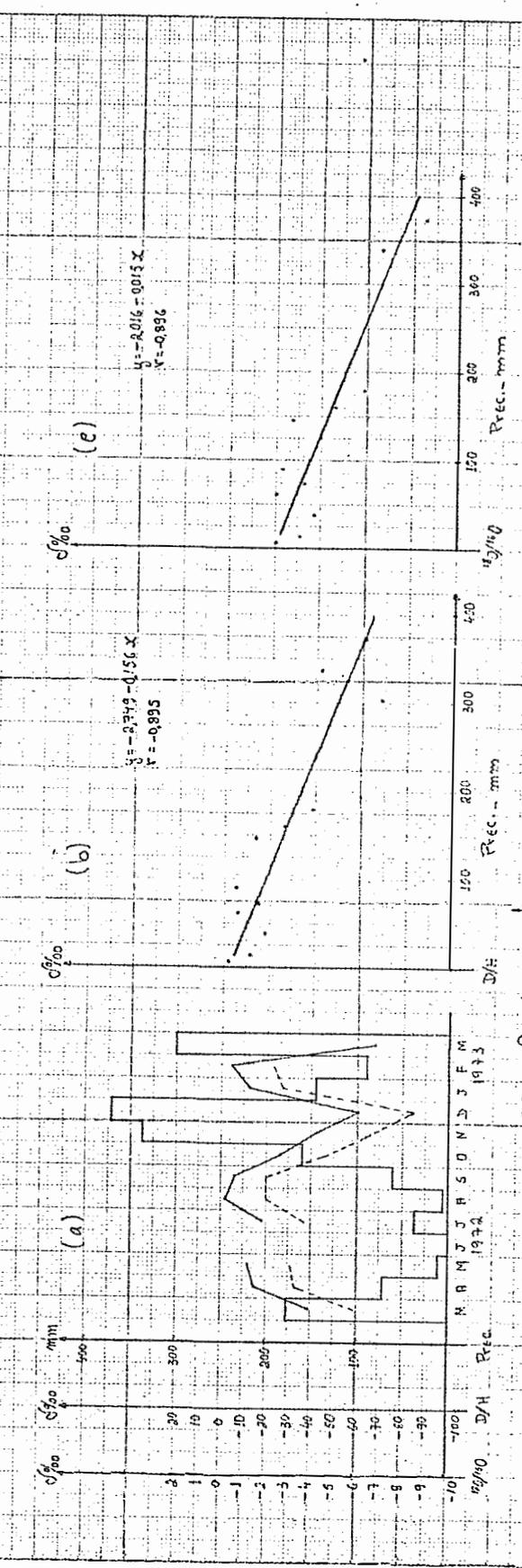
| Data | | 1 9 7 2 | | | | | | | | | | | | 1 9 7 3 | | | |
|----------------------------|------|---------|------|------|------|------|------|---------|------|------|------|------|------|---------|------|------|------|
| | | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | | | |
| Rios | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. Grande (M.G.) | 618% | -6,2 | -7,0 | -7,0 | -7,5 | -6,3 | -6,6 | -6,7 | -6,2 | -7,2 | -9,2 | -6,1 | -6,1 | - | | | |
| 2. Sapucaí (M.G.) | 618% | -6,9 | -7,0 | -7,4 | -7,4 | -7,3 | -7,1 | -1,4 | -6,9 | -1,4 | - | -3,5 | -7,1 | - | | | |
| 3. São Francisco (M.G.) | 618% | -5,5 | -5,5 | -5,7 | -5,7 | -5,5 | -5,4 | -3,1 | -7,5 | -7,5 | -5,3 | -6,0 | -5,1 | - | | | |
| 4. Doce (M.G.) | 618% | -5,7 | -5,1 | -5,5 | -5,0 | - | -5,1 | -5,4 | -4,9 | -5,4 | -8,4 | -5,9 | -1,9 | | | | |
| 5. Araçuaí (M.G.) | 618% | -4,8 | -4,7 | -4,8 | -5,1 | -5,3 | -4,9 | -4,7 | -4,7 | -9,3 | -4,6 | -4,4 | -4,2 | | | | |
| Data | | 1 9 7 1 | | | | | | 1 9 7 2 | | | | | | | | | |
| | | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | | | |
| Rios | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6. Paranaiha (M.G.) | 618% | -4,9 | -6,0 | -6,8 | -5,3 | -6,1 | -6,3 | -6,4 | -6,1 | -6,2 | -6,8 | -6,2 | -5,8 | -6,4 | -6,2 | -5,8 | -6,4 |

| Data | | 1972 | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1971 | | | | | | 1972 | | | | | | | |
| Rio | | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | |
| 1. Paraíba (SP) | δ18‰ | -5,2 | -4,8 | -5,7 | -5,4 | -5,7 | -5,8 | -6,4 | -6,0 | -6,1 | -6,0 | -5,7 | -5,2 | -5,6 | |
| 2. Grande (SP) | δ18‰ | -4,8 | -5,0 | -5,7 | -6,4 | -6,0 | -7,6 | - | -6,3 | -6,0 | -5,1 | -5,2 | -3,9 | | |
| Data | | 1973 | | | | | | | | | | | | | |
| Rio | | Nov. | Dez. | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | | | | | | | | 1973 |
| 1. Paraíba (Cont.) | δ18‰ | -5,4 | - | - | - | - | - | | | | | | | | |
| 2. Grande (Cont.) | δ18‰ | - | -6,4 | -6,2 | -6,5 | - | -6,0 | | | | | | | | |
| Data | | 1972 | | | | | | | | | | | | | |
| Rio | | Jan. | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Out. | Nov. | Dez. | Jan. | |
| 3. Paraná (SP) | δ18‰ | -5,5 | -7,5 | -7,5 | - | -5,6 | -6,0 | -5,8 | -5,4 | -5,0 | -5,3 | -4,7 | -6,9 | -6,7 | |
| | Alt. m | 12,4 | 17,3 | 22,2 | - | 8,8 | 9,5 | 15,8 | 11,3 | 19,7 | 22,7 | 16,2 | 20,9 | 19,5 | |
| Data | | 1973 | | | | | | | | | | | | | |
| Rio | | Fev. | Mar. | Abr. | Mai. | Jun. | | | | | | | | | |
| 3. Paraná (Cont.) | δ18‰ | -6,9 | -6,0 | -6,8 | -6,2 | -6,3 | | | | | | | | | |
| | Alt. m | 24,0 | 18,8 | 16,0 | 13,4 | 11,6 | | | | | | | | | |

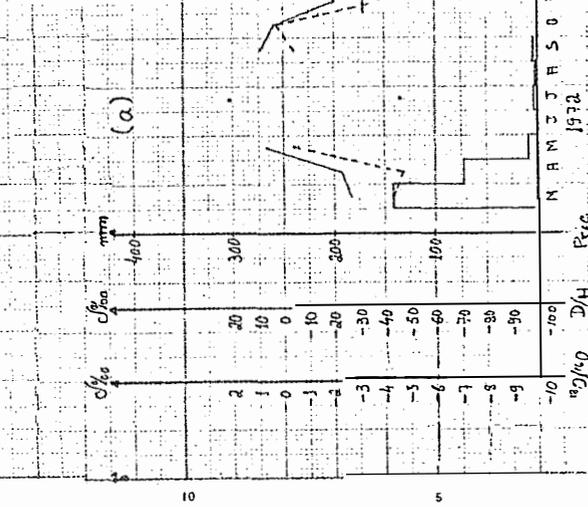
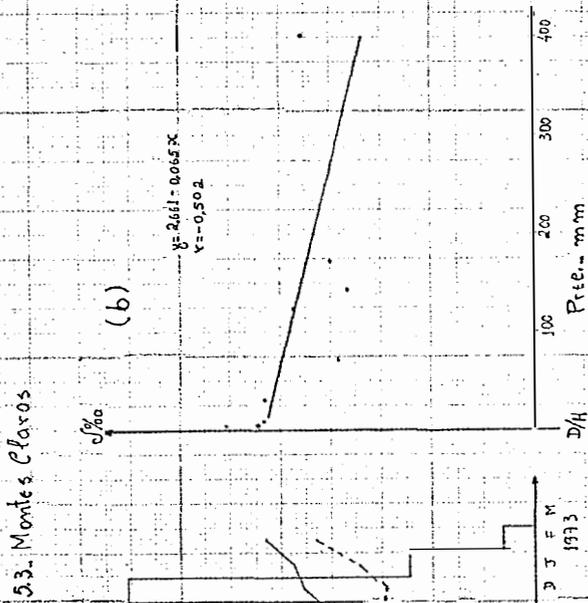
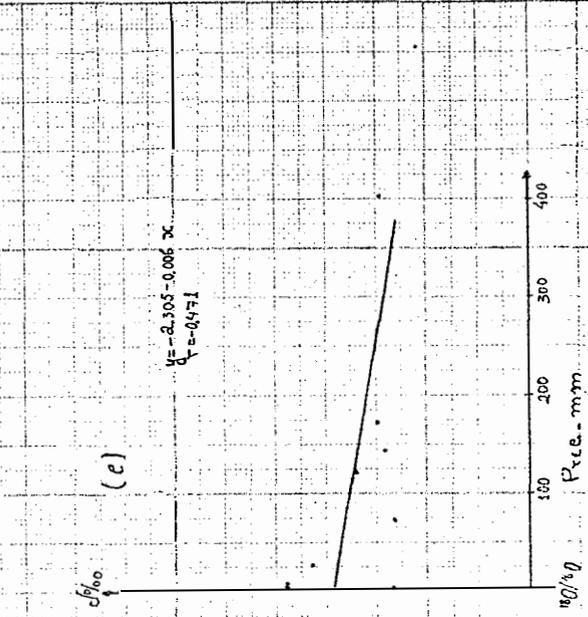
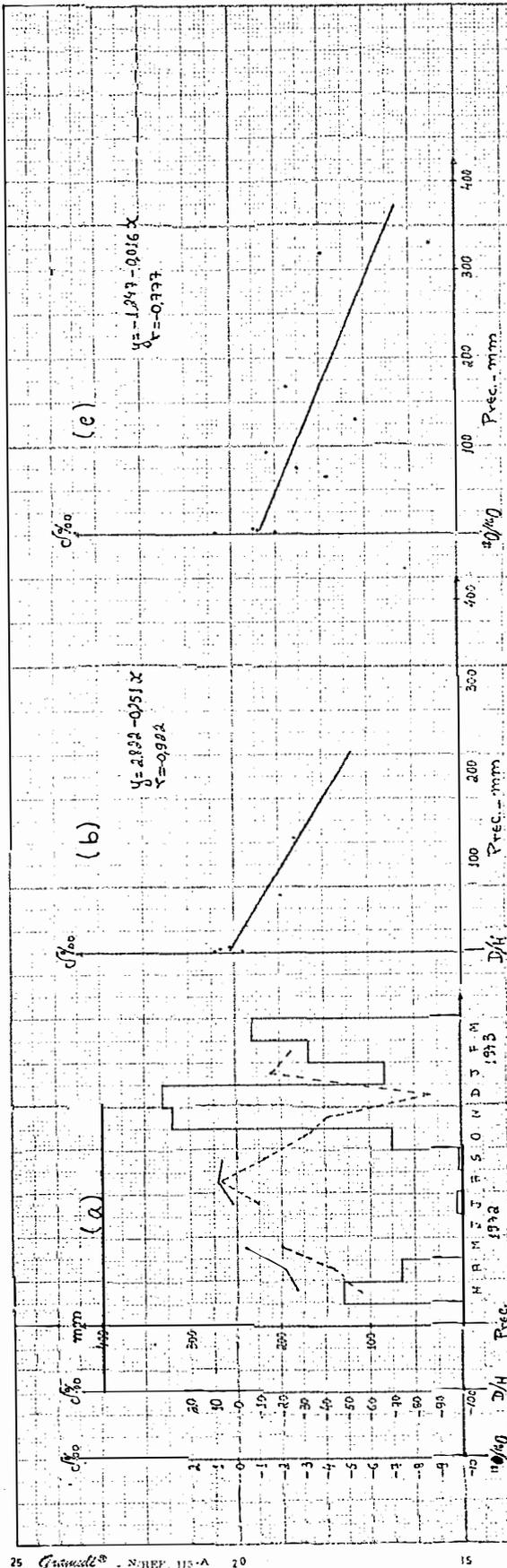
Apêndice 5 - Variação da composição isotópica de águas de chuva (linha tracejada = ^{16}O e linha cheia = D) e correlação entre $\delta\text{D}\%$ e $\delta^{18}\text{O}\%$ com a precipitação, para o estado de M. Gerais.



5.1. Sauras

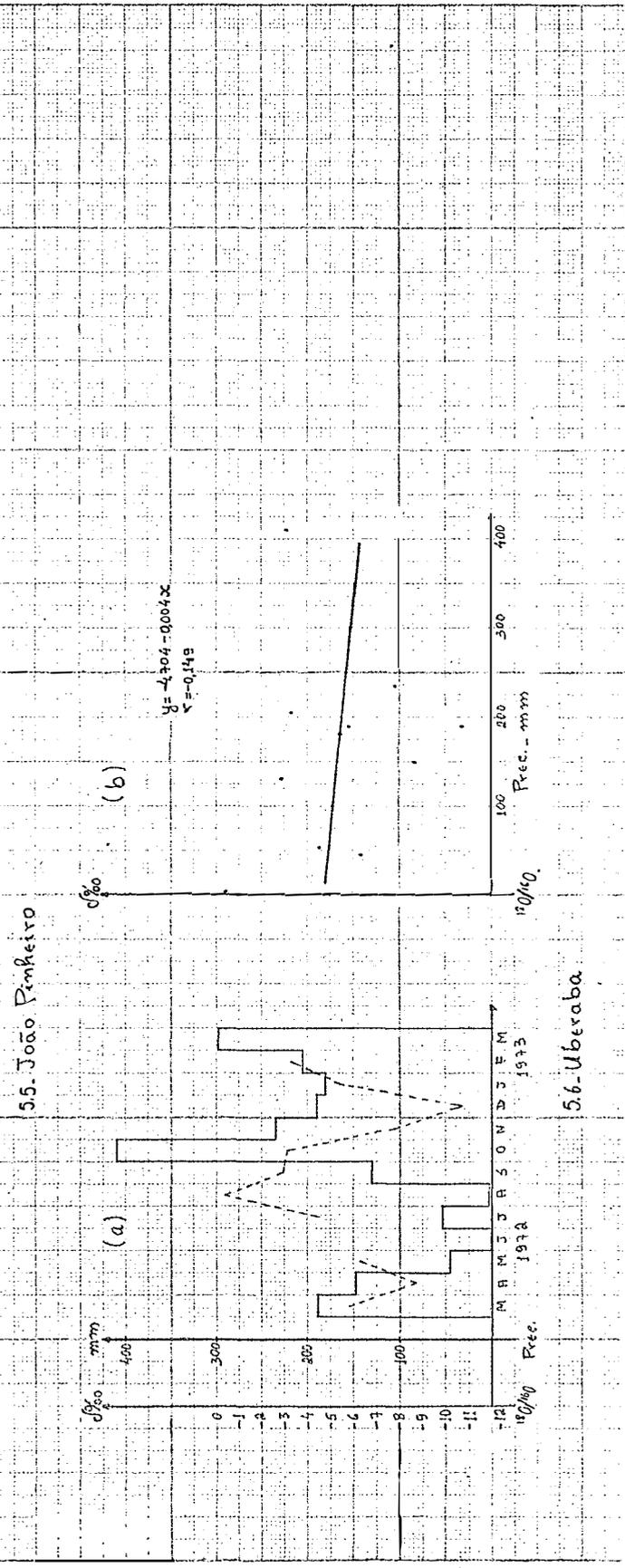
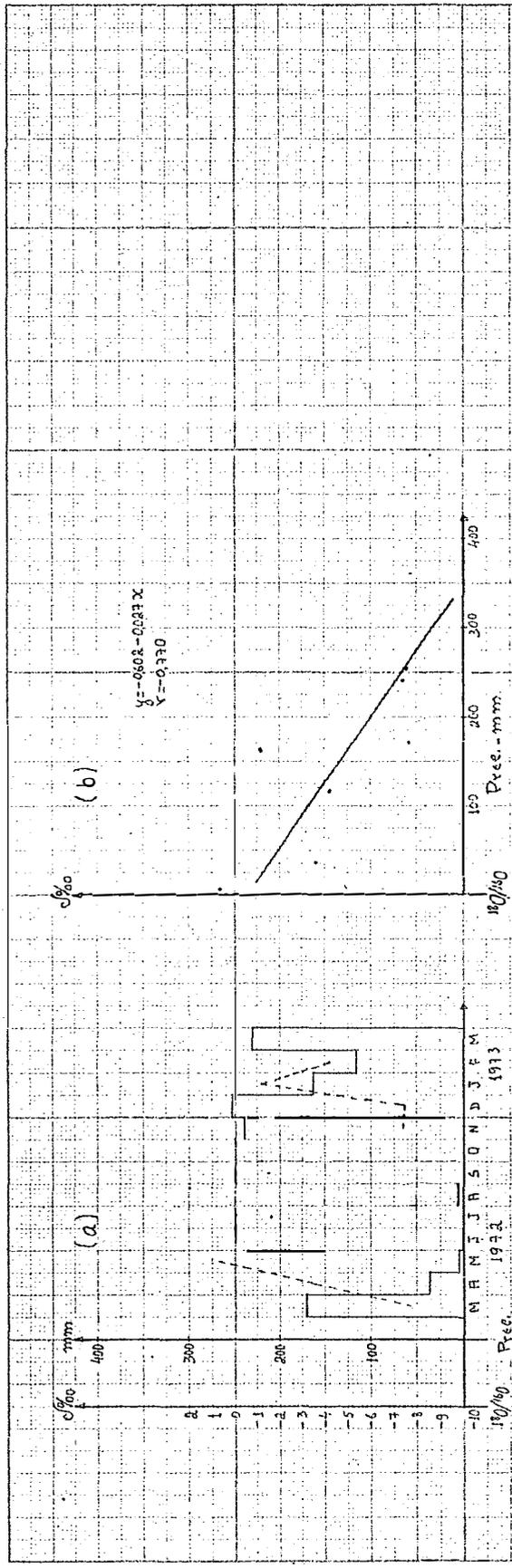


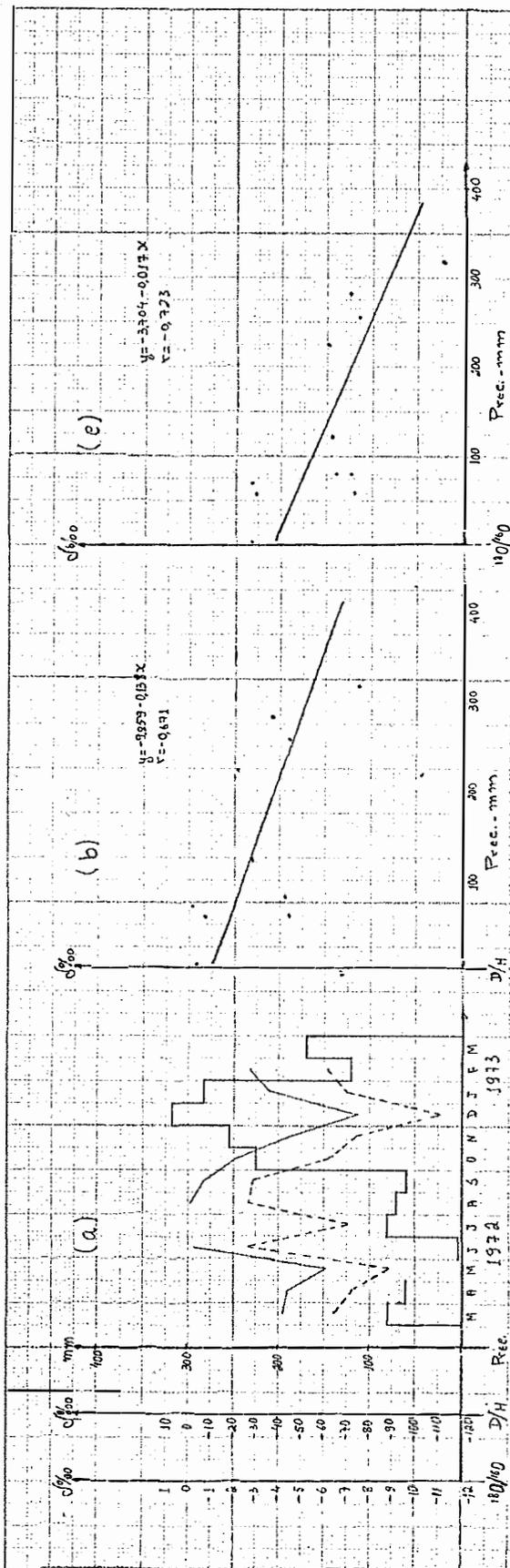
5.2. Belo Horizonte



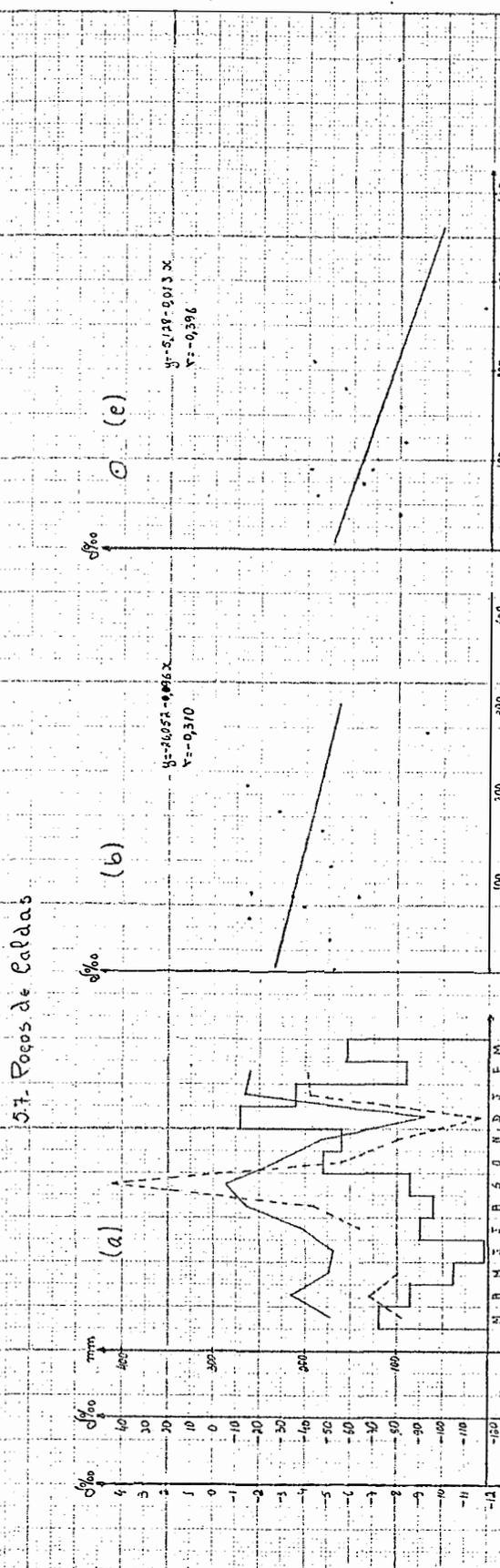
53. Montes Claros

54. São Francisco

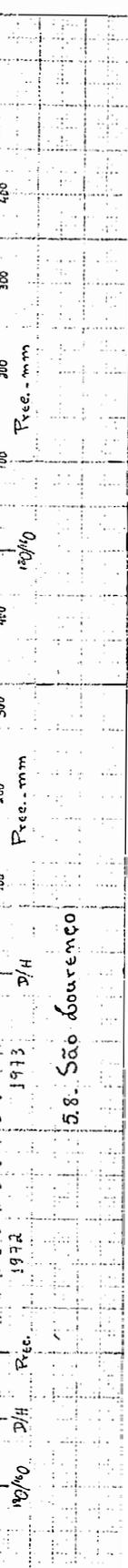


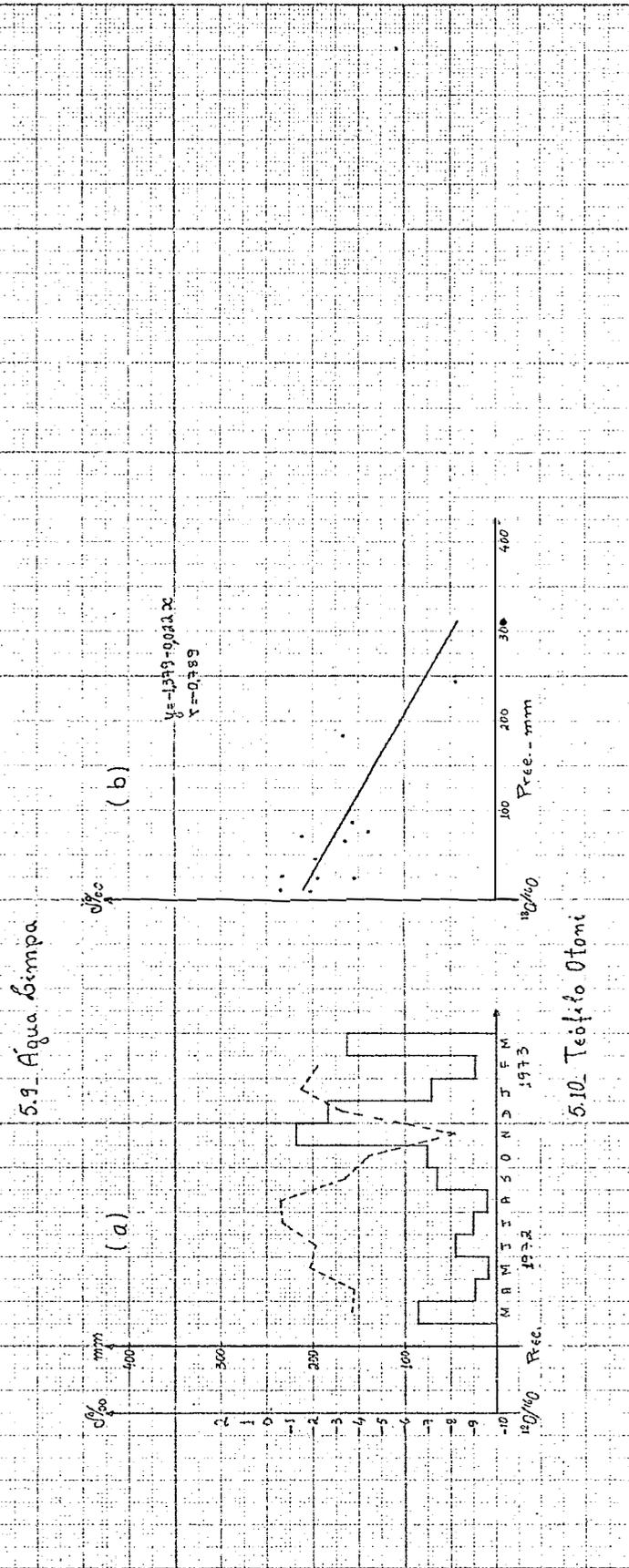
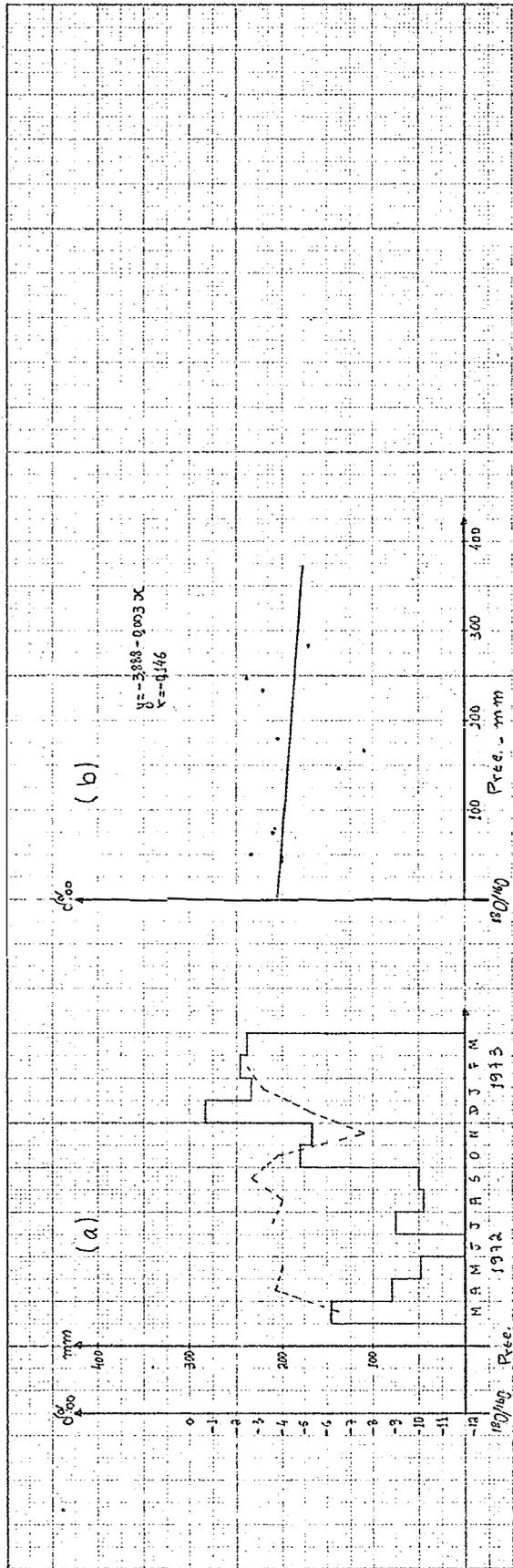


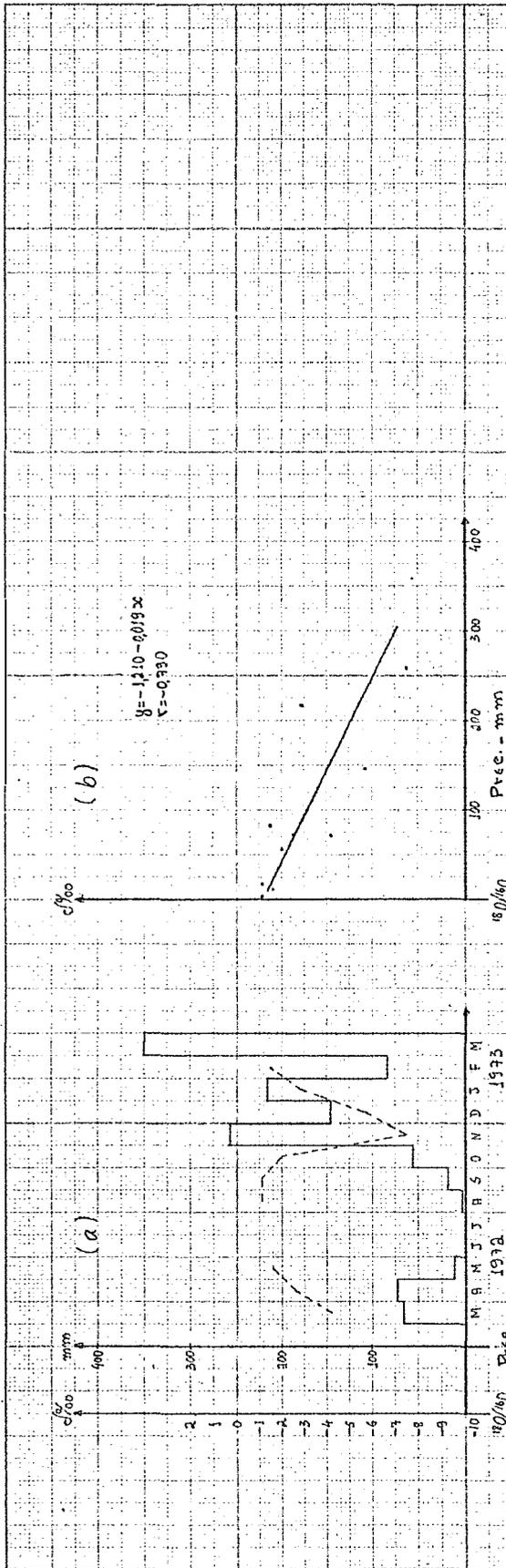
5.7. Poços de Caldas



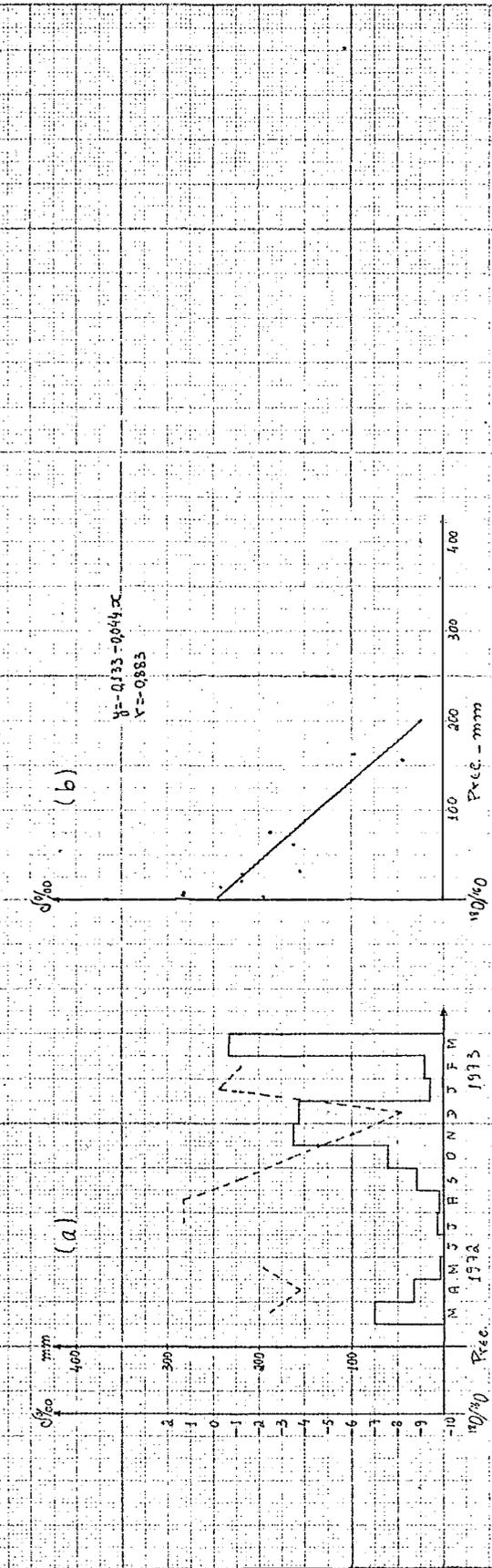
5.8. São Lourenço



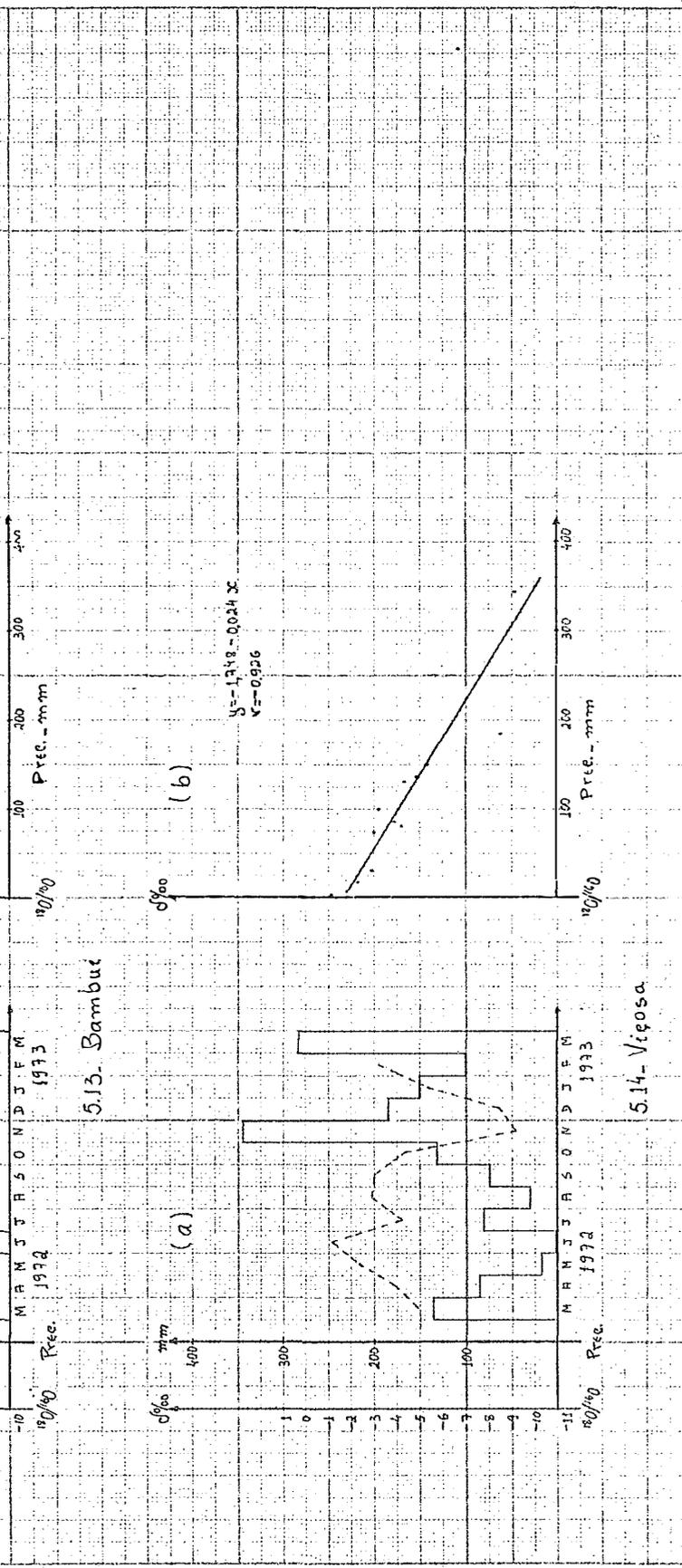
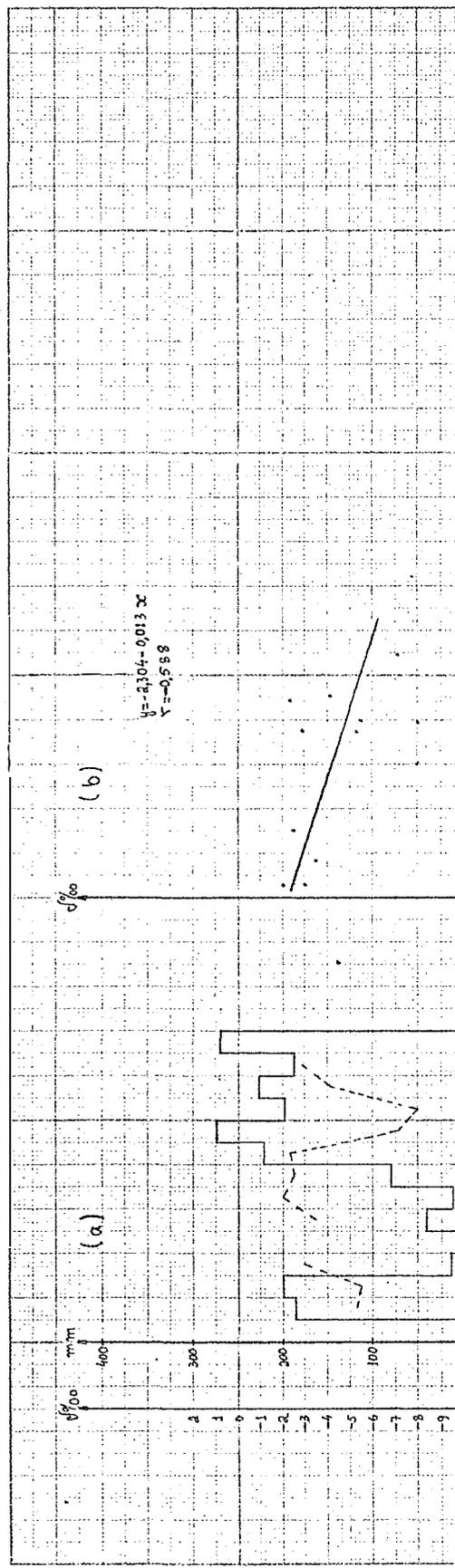




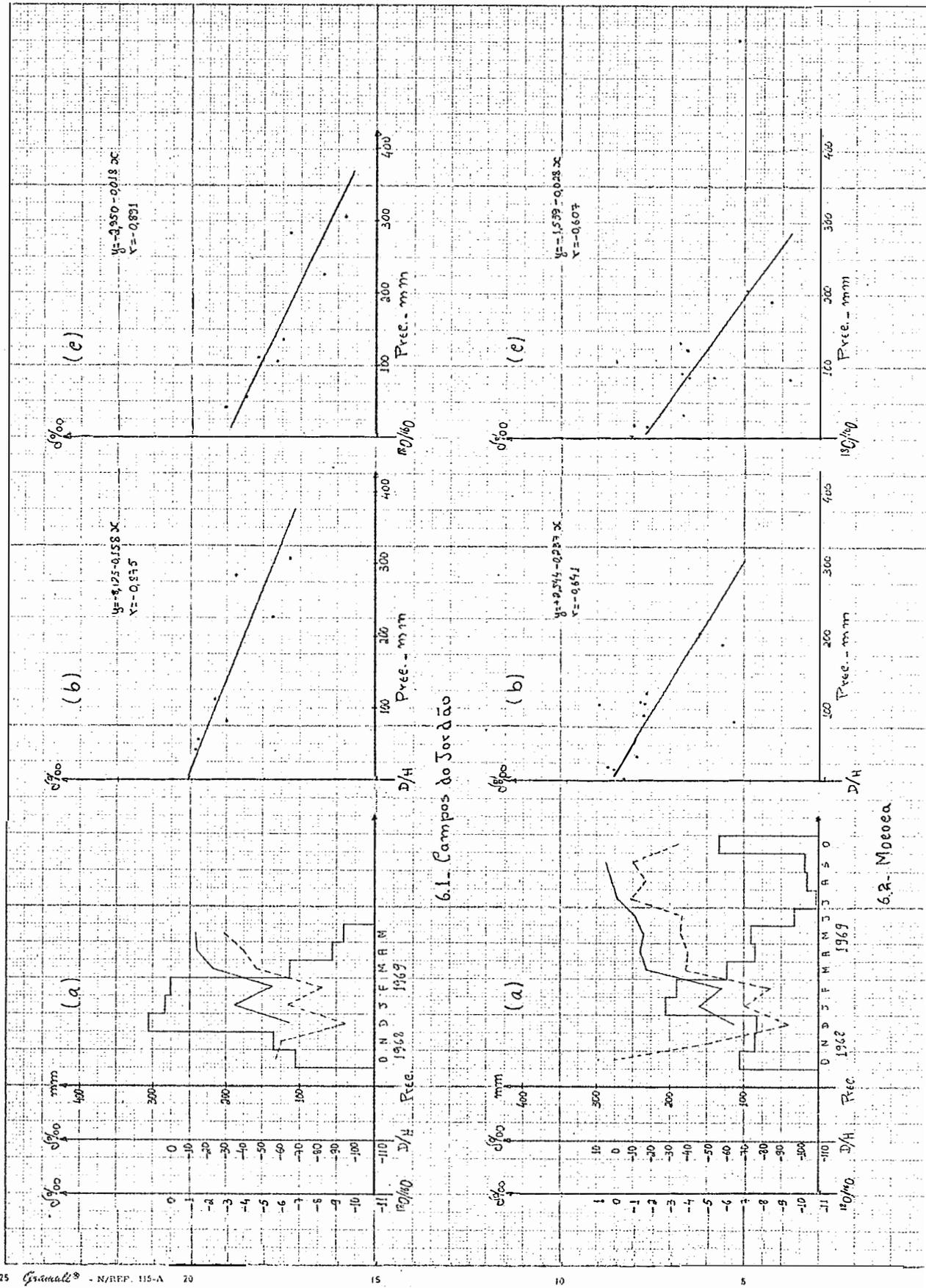
5.11 - Governador Valadares

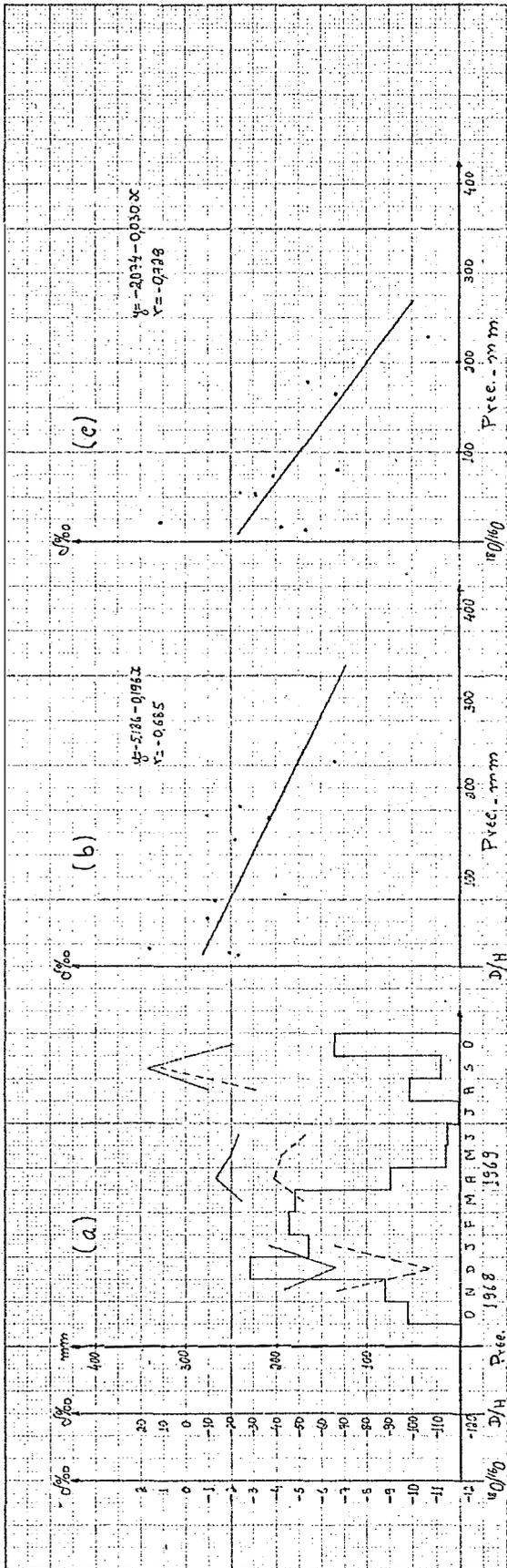


5.12 - Araquas

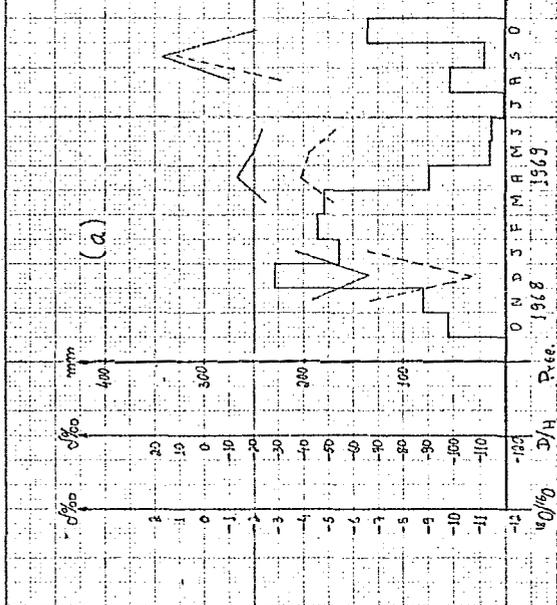
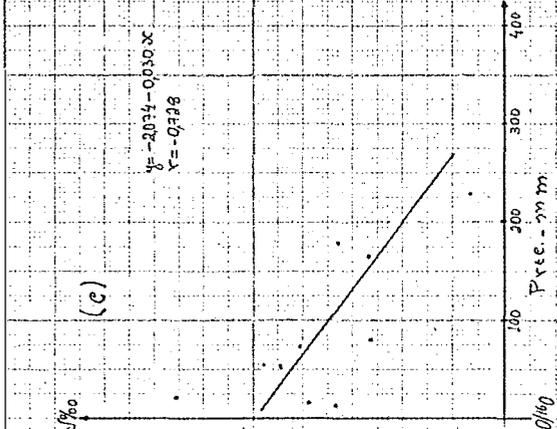
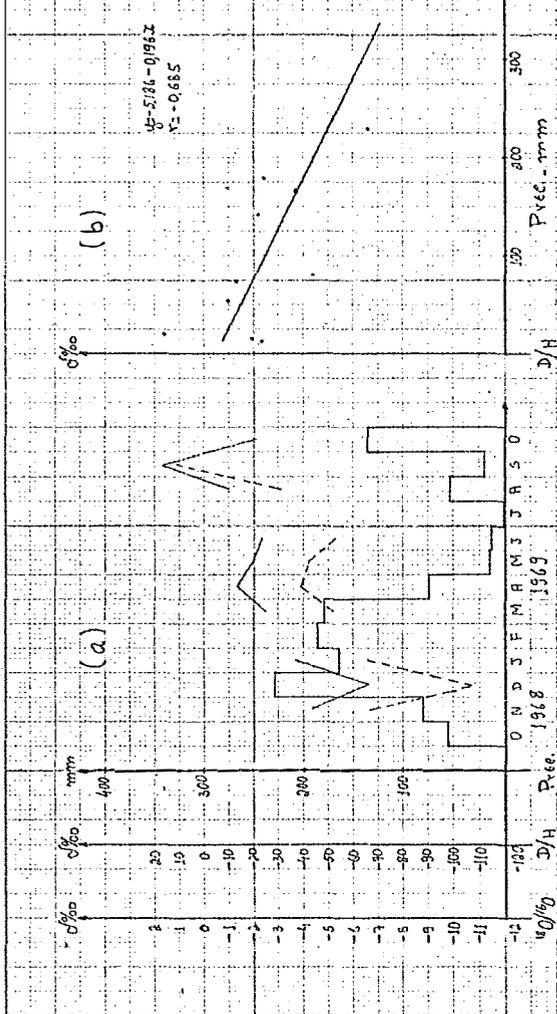


Apêndice 6 - Variação da composição isotópica de águas de chuva (linha tracejada = ^{18}O e linha cheia = D) e correlação entre $\delta\text{D}\%$ e $\delta^{18}\text{O}\%$ com a pre cipitação, para o estado de S. Paulo.

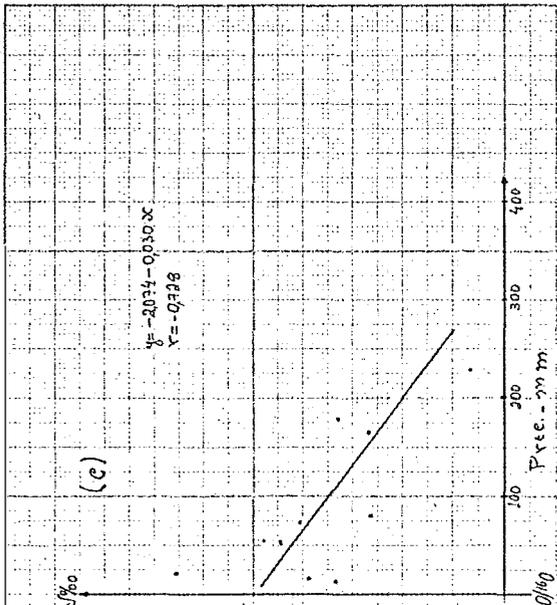
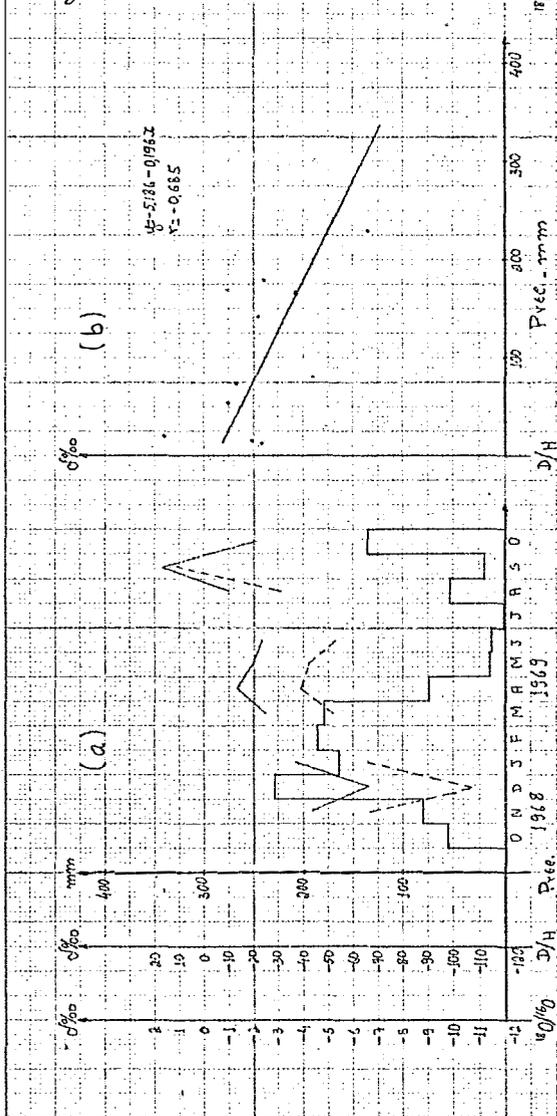


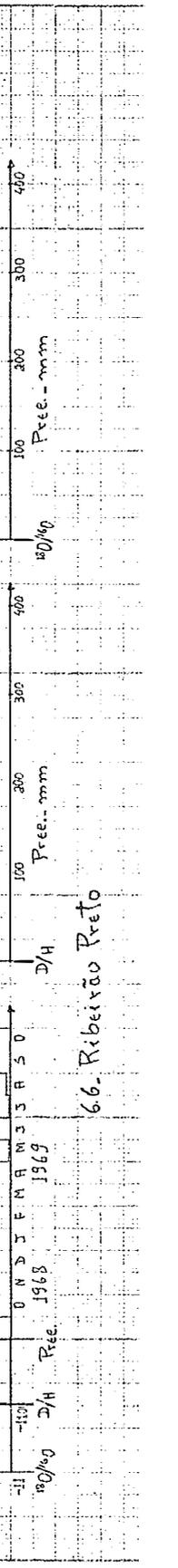
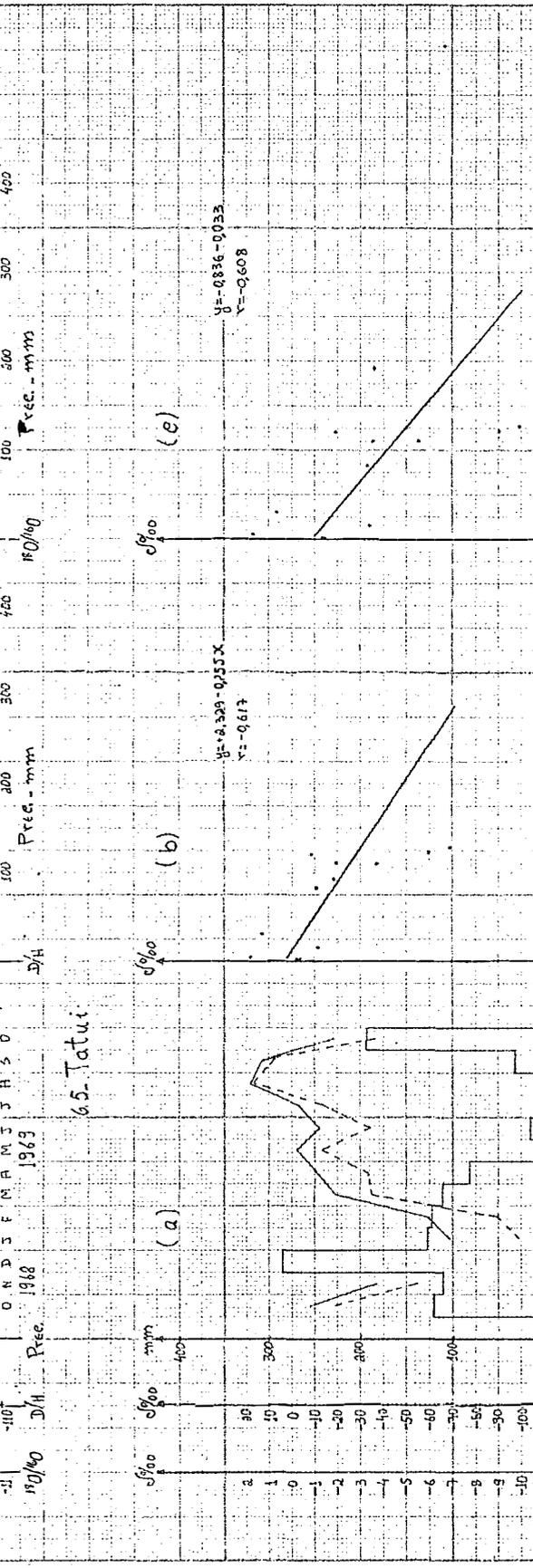
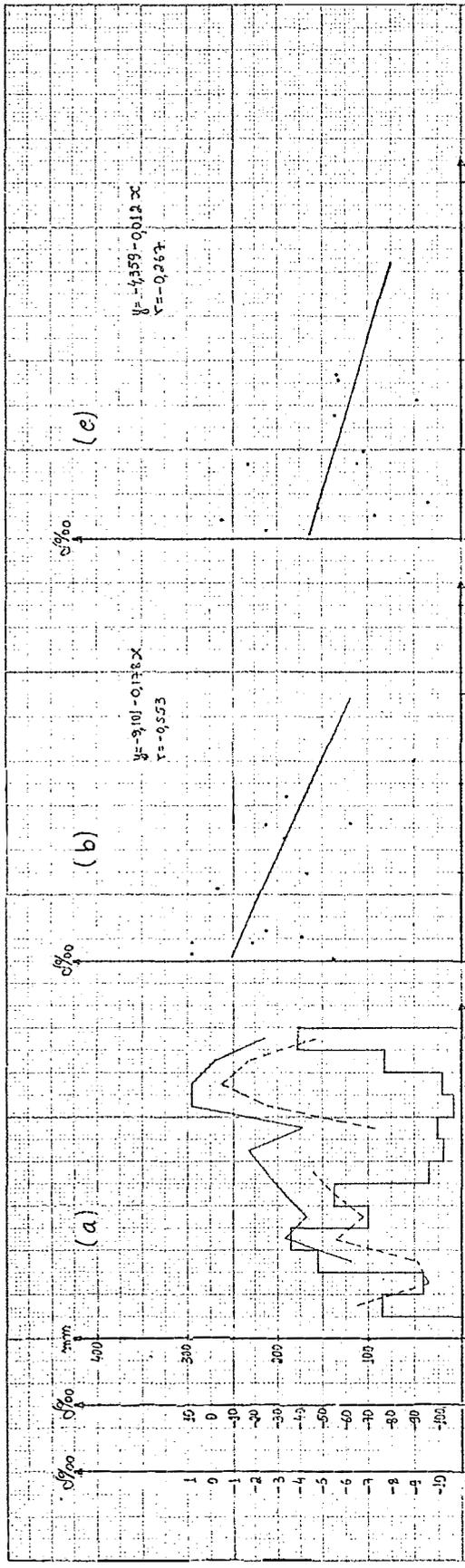


6.3. Pindamonhangaba



6.4. Pariqueira-Açu





65. Tatuí

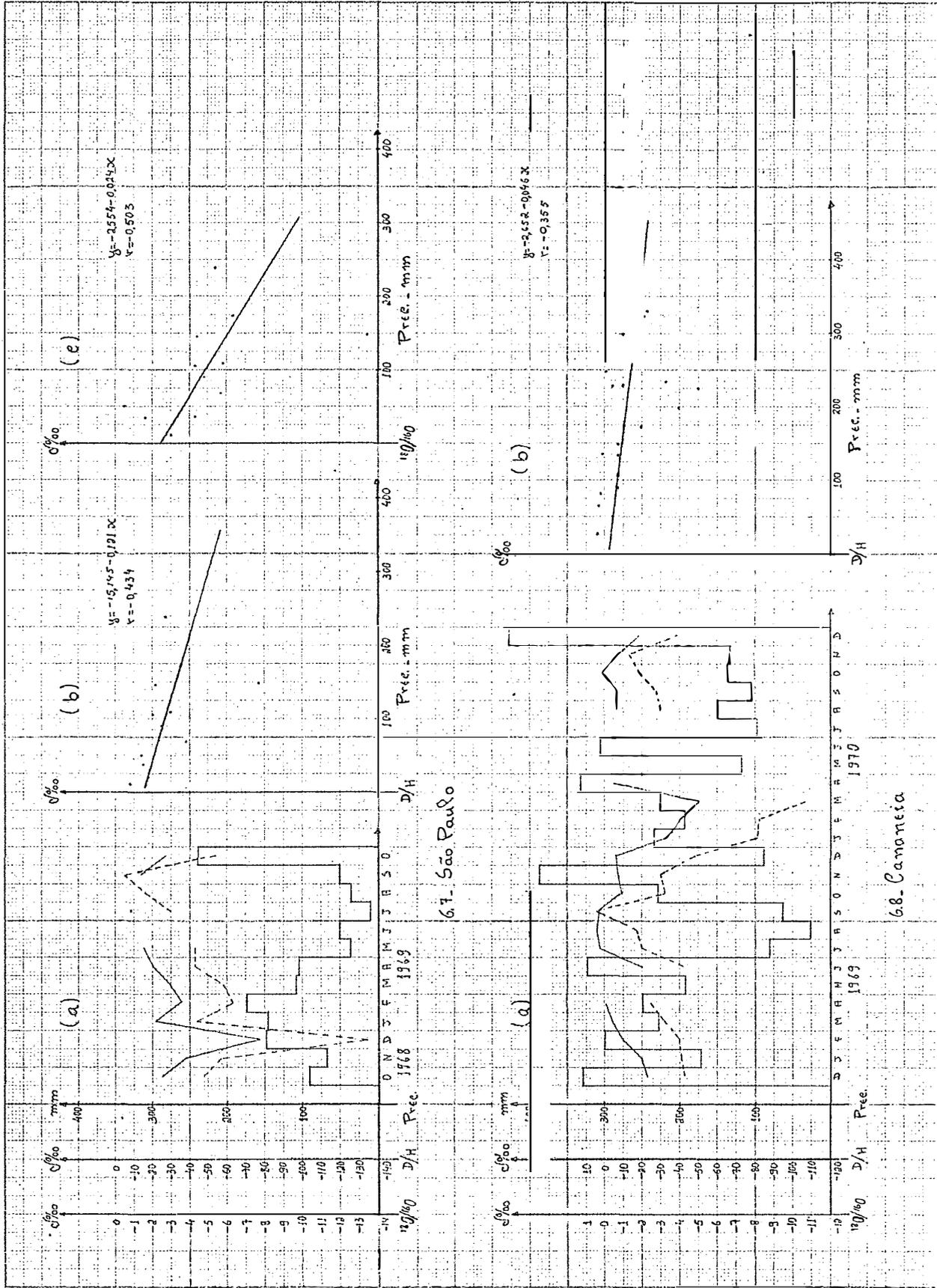
66. Ribeirão Preto

$y = 4.559 - 0.012 x$
 $r = -0.267$

$y = 3.101 - 0.015 x$
 $r = -0.253$

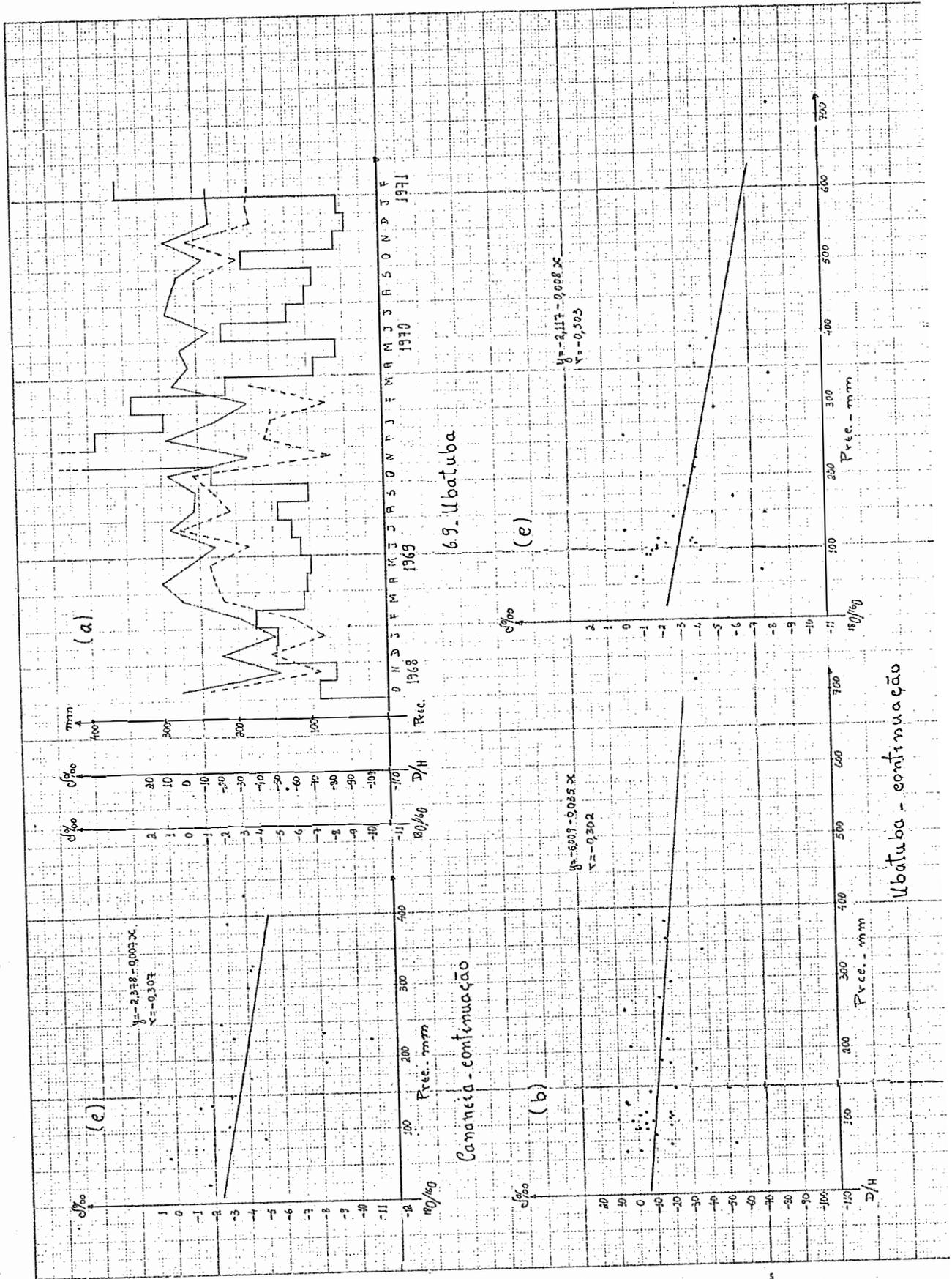
$y = 0.836 - 0.033 x$
 $r = -0.608$

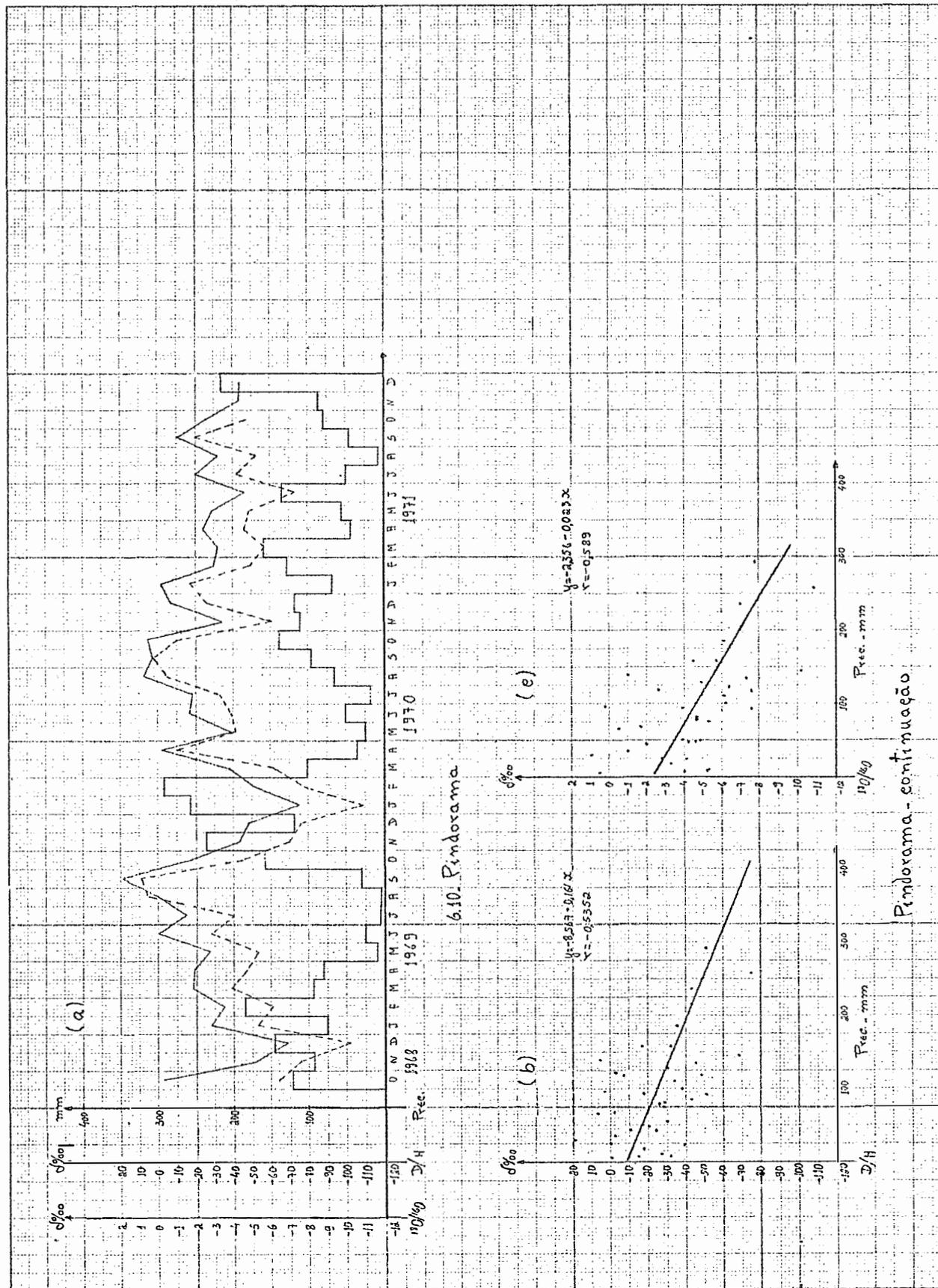
$y = 4.329 - 0.055 x$
 $r = -0.617$

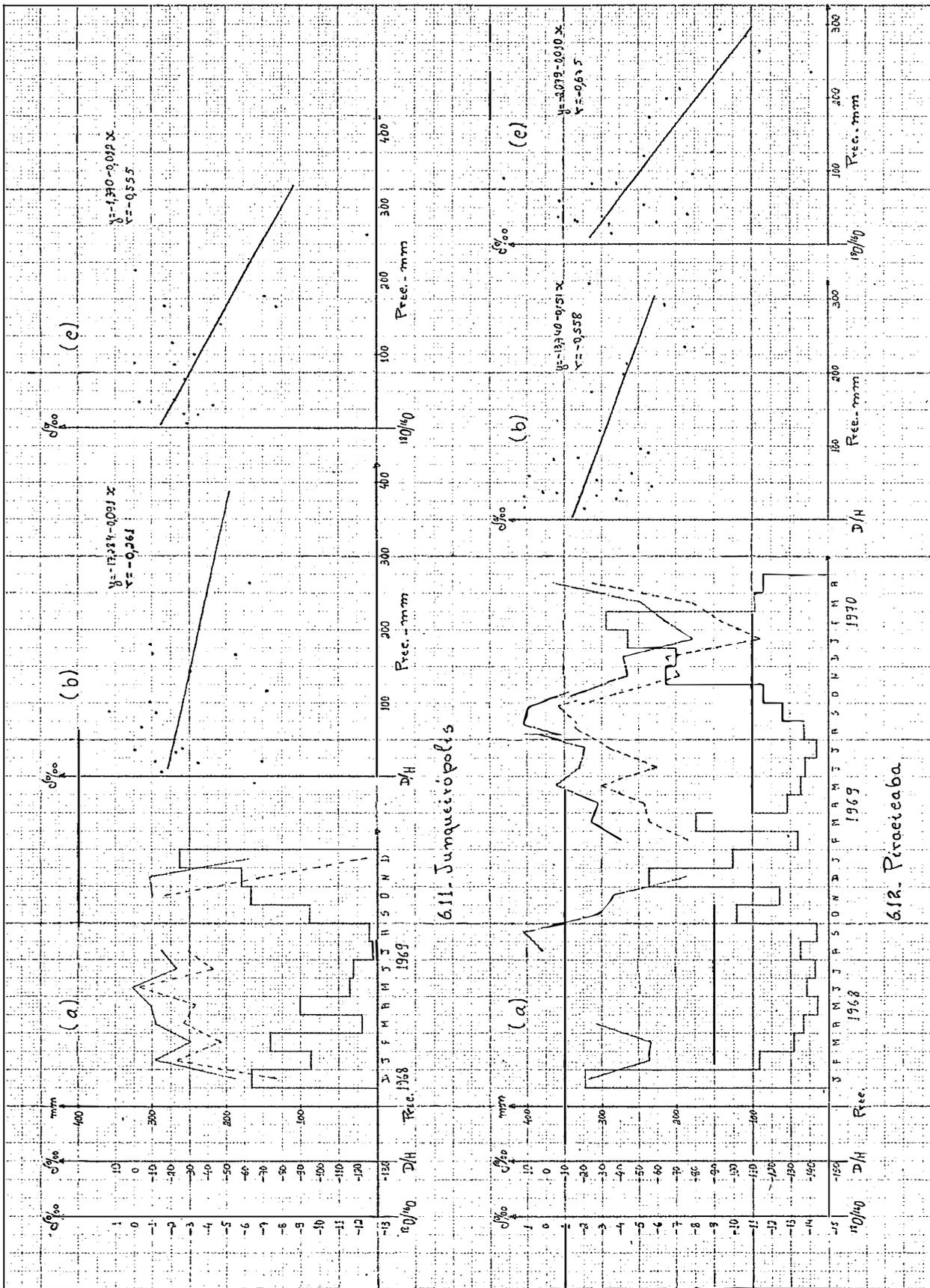


67 - São Paulo

68 - Campinas







Apêndice 7 - Variação da composição isotópica de águas de chuva (linha tracejada = ^{18}O e linha cheia = D) e correlação entre $\delta\text{D}\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ com a precipitação, para o estado do Paraná.

