C E N A

C E N A
BIBLIOTECA
N.o 2820 ex. 1

BC-011

ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO DURANTE EVAPORAÇÃO DE ÁGUA EM CONDIÇÕES NATURAIS EM TANQUES CLASSE A

M.M.F. Santiago
E. Salati
E. Matsui

17 de agosto de 1 973

BOLETIM CIENTIFICO

CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA
USP-CNEN

ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"
PIRACICABA-SP
- BRASIL -

CENA - BIBLIOTECA
Data 20 DEZ 1973
Procedência CENA-Imprensa
Preço
Doação

ÍNDICE

página

RESUMO 1

SUMMARY 2

1. INTRODUÇÃO 3

2. FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DA ÁGUA DURANTE A EVAPORAÇÃO . . . 6

2.1. Evaporação de uma superfície livre de água em condições de equilíbrio e com remoção de vapor 6

2.2. Evaporação em atmosfera seca e com remoção de vapor.. 7

2.3. Evaporação em atmósfera úmida com a composição isotópica do vapor d'água constante 8

2.4. Estado estacionário com a razão isotópica para o líquido constante 10

2.5. Variação de δ_L com a umidade relativa 10

3. PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS 13

3.1. Análise da relação D/H 13

3.2. Análise da relação $^{18}O/^{16}O$ 13

4. DADOS OBTIDOS 14

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 17

6. CONCLUSÕES 23

7. REFERÊNCIAS 24

ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO DURANTE EVAPORAÇÃO DE ÁGUA EM CONDIÇÕES NATURAIS EM TANQUES CLASSE A

M.M.F.Santiago - Inst.de Física-Univ.Fed.do Ceará
E.Salati - Depto. de Física e Meteorologia-ESALQ
E.Matsui - Pesquisador do CENA

R E S U M O

Durante o processo de evaporação da água, observa-se um fracionamento isotópico variando a concentração de deutério e oxigênio -18.

Na evaporação em condições naturais, esse fracionamento depende da umidade relativa média e da composição isotópica do vapor de água da atmosfera no local da evaporação.

Essa dependência foi estudada quantitativamente, determinando-se δ_{18} e δ_D da água residual, durante a evaporação da água em condições naturais, em tanques de evaporação classe A.

Os resultados experimentais para δ_D foram comparados com os valores teóricos obtidos pela expressão desenvolvida neste trabalho.

Recebido para publicação em 15 de dezembro de 1 972

S U M M A R Y

During the water evaporation process, an isotopic fractionation was observed varying the deuterium and oxygen-18 concentration.

In the evaporation under natural conditions this fractionation depends on the relative humidity and on the isotopic composition of the atmosphere water vapour at the spot of the evaporation.

This dependency has been studied quantitatively, the δ_{18} and δ_D of the residual water have been determined, during the evaporation of the water under natural conditions, in class A evaporation reservoirs.

The experimental results for δ_D were compared to the theoretical values obtained by the expression developed in this work.

1. INTRODUÇÃO

As moléculas mais abundantes da água são: $H_2{}^{16}O$, $HD^{16}O$ e $H_2{}^{18}O$ e aparecem em percentagens variadas dependendo da origem da amostra. As mudanças de fase são as causas principais das variações naturais de D e ^{18}O da água.

Considerando-se um processo de evaporação lenta, em condições de equilíbrio, o coeficiente de fracionamento isotópico α é a razão entre as pressões de vapor de $H_2{}^{16}O$ e $H_2{}^{18}O$ ou $HD^{16}O$ *(FRIEDMAN, 1953)* e este coeficiente depende da temperatura na qual o processo ocorre. À temperatura de 20°C os valores de α são:

$$\alpha_{18} = 1{,}009$$

$$\alpha_D = 1{,}080$$

Na tabela 1, encontram-se os valores de α_D e α_{18} no intervalo de temperatura de 100°C a -20°C segundo *MERLIVAT et al (1963)* e *ZHAVORONKOV et al (1965)* respectivamente.

Num processo de evaporação lenta e com remoção contínua do vapor formado, a variação na quantidade dos componentes isotópicos pesados (D e ^{18}O) na água residual satisfaz a expressão de Rayleigh *(DANSGAARD, 1961)* ou seja:

$$R_L = R_L^o \cdot f^{(\frac{1}{\alpha} - 1)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

onde:

R_L é a razão D/H ou $^{18}O/^{16}O$ no líquido;

R_L^o é o valor de R_L inicial;

α é o coeficiente de fracionamento isotópico líquido-vapor, e f é a fração de líquido remanescente. Na evaporação em condições naturais a mudança na composição isotópica da fase líquida não satisfaz

a expressão acima, pois, aparecem efeitos de troca molecular com o vapor d'água da atmosfera e de difusão no ar.

Tabela 1 - Coeficientes de fracionamento isotópico entre a água e o vapor em equilíbrio a várias temperaturas.

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

Na evaporação em atmosfera de nitrogênio seco *(CRAIG, 1963)* as perdas das espécies moleculares $HD^{16}O$ e $H_2{}^{18}O$ no líquido, são menores do que as perdas dadas pela razão entre as pressões de vapor. Esse fenômeno foi atribuido a um efeito cinético de difusão, na atmosfera, do vapor d'água da superfície em estudo.

Neste caso, o coeficiente de fracionamento α' é igual a $\alpha(D/D')^{1/2}$ *(DANSGAARD, 1964)*, onde D e D' são os coeficientes de difusão da molécula de água com isótopo leve ($H_2{}^{16}O$) e da molécula com isótopo pesado ($H_2{}^{18}O$ ou $HD^{16}O$) no ar. Nestas condições é satisfeita a equação de Rayleigh (1) mas o coeficiente α' é maior do que α definido pela razão entre as pressões de vapor de equilíbrio.

Quando a experiência é feita em atmosfera natural, *(CRAIG, 1963)* à medida que a evaporação se processa, a fração remanescente do líquido tem a sua composição isotópica tendendo a um valor constante apesar da evaporação continuar. Este valor constante representa um estado estacionário dependendo do equilíbrio entre as com

posições isotópicas da água remanescente e do vapor d'água da atmosfera.

Neste trabalho são apresentados dados de concentrações isotópicas de D e ^{18}O em amostras de água retiradas de tanques de evaporação em condições naturais em diversas épocas do ano em Piracicaba, Estado de São Paulo.

2. FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DA ÁGUA DURANTE A EVAPORAÇÃO

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

2.1. Evaporação de uma superfície livre de água em condições de equilíbrio e com remoção de vapor

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

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

$$d(VR_L) = R_V dV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

onde:

$R_V dV$ é a quantidade de isótopo pesado no evaporado. Na expressão (2),

V é o volume d'água do reservatório;

R_L é a razão D/H ou $^{18}O/^{16}O$ na água; e

R_V é a razão D/H ou $^{18}O/^{16}O$ no vapor d'água.

Da expressão (2) tira-se,

$$VdR_L + R_L dV = R_V dV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

sendo,

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

o fator de fracionamento isotópico líquido-vapor e substituindo-se R_V por $\frac{R_L}{\alpha}$ em (3), tem-se:

$$\frac{dR_L}{R_L} = (\frac{1}{\alpha} - 1) \frac{dV}{V}$$

Integrando-se a expressão acima, obtém-se:

$$R_L = R_L^o \, f^{(\frac{1}{\alpha} - 1)}$$

sendo:

$f = \frac{V}{V^o}$, a fração de volume d'água remanescente.

Substituindo-se R por δ, onde,

$$\delta = (\frac{R}{R_{SMOW}} - 1) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

sendo, SMOW o "Standard Mean Ocean Water" *(CRAIG, 1961)* tem-se

$$\delta_L = (\delta_L^o + 1) \, f^{(\frac{1}{\alpha} - 1)} - 1$$

2.2. Evaporação em atmosfera seca e com remoção de vapor

No parágrafo anterior obteve-se uma expressão que permite calcular a composição isotópica da água de um reservatório que está evaporando no vácuo. Quando a evaporação se dá em ar seco aparece um efeito de difusão das moléculas d'água no ar. Neste caso o valor do coeficiente efetivo de fracionamento isotópico α' depende de diversos fatores e do processo de evaporação como indicam *(CRAIG, 1965; GAT, 1970 e MERLIVAT, 1970)*; neste trabalho vamos considerar aquele coeficiente igual a $\alpha(D/D')^{1/2}$, sendo os significados dos simbolos, os mesmos que os indicados no capítulo 1; nestas condições a equação de Rayleigh é satisfeita se α for substituido por α'. Assim, tem-se:

$$\delta_L = (\delta_L^o + 1) \, f^{(\frac{1}{\alpha'} - 1)} - 1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

A rezão entre os coeficientes de difusão das moléculas de água no ar é dada por:

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

onde, Mi é a massa molecular de $H_2{}^{18}O$ (ou HDO) e M é a massa molecular de $H_2{}^{16}O$; em relação a molécula de HDO essa razão é de 1,008 e em relação a moléculas de $H_2{}^{18}O$ é de 1,016.

Utilizando-se os valores da tabela 1, obtém-se para 20°C,

$\alpha'_D = 1.088$ e $\alpha'_{18} = 1.025$

2.3. Evaporação em atmosfera úmida com a composição isotópica do vapor d'água constante

Considera-se em seguida um processo de evaporação da água em condições tais que a composição isotópica do vapor d'água em contacto com a água permaneça constante. Esta é a situação aproximada, durante a evaporação de um reservatório de água cujas dimensões sejam tais que a sua evaporação não altere significativamente a composição isotópica do vapor d'água na atmosfera. Nestas condições a variação da composição isotópica da água do reservatório que está evaporando é dada por,

$$d(\rho V R_L) = -\rho_s R_V dV_a \left(\frac{D'}{D}\right)^{1/2} + \rho_a R_a dV_a \left(\frac{D'}{D}\right)^{1/2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

onde o primeiro termo do segundo membro constitue a perda de isótopo pesado por evaporação e o segundo, o aumento de isótopo pesado através da condensação de vapor d'água da atmosfera.

Na expressão acima:

ρ é a densidade da água ($\rho = 1$)

ρ_a é a densidade de vapor d'água na atmosfera;

ρ_s é a densidade de vapor d'água na saturação;

V_a é o volume de vapor d'água na atmosfera.

V é o volume no reservatório.

CENA
2820 ex. 1
Biblioteca

R_V é a razão D/H ou $^{18}O/^{16}O$ no vapor d'água em evaporação.

R_a é a razão D/H ou $^{18}O/^{16}O$ no vapor de água do ar.

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

$$dV = -(\rho_s - \rho_a)\, dV_a$$

Substituindo a expressão acima (6) e lembrando-se que $\frac{R_L}{R_V} = \alpha$, obtém-se:

$$VdR_L + R_L dV = -\left[-\rho_s \frac{R_L}{\alpha} \left(\frac{D'}{D}\right)^{1/2} + \rho_a R_a \left(\frac{D'}{D}\right)^{1/2} \right] \frac{dV}{(\rho_s - \rho_a)}$$

fazendo:

$u = \frac{\rho_a}{\rho_s}$ (Umidade relativa média) na expressão anterior tem-se:

$$VdR_L = \left[\left(\frac{1/\alpha (D'/D)^{1/2} - (1-u)}{(1-u)} \right) R_L - \frac{u(D'/D)^{1/2} R_a}{(1-u)} \right] dV \quad \ldots\ldots\ (7)$$

Considerando-se,

$$A = \frac{(1/\alpha)\,(D'/D)^{1/2} - (1-u)}{(1-u)} \quad \text{e} \quad B = \frac{u(D'/D)^{1/2}}{(1-u)}$$

e substituindo-se em (7), tem-se:

$$VdR_L = (AR_L - BR_a)dV \quad \ldots\ldots\ (8)$$

Integrando, obtém-se:

$$R_L - R_L^o = (B/AR_a - R_L^o)\,(1 - f^A)$$

Utilizando-se a expressão (4),

$$\delta_L - \delta_L^o = B/A\,(\delta_a + 1) - (\delta_L^o + 1)\,(1 - f^A)$$

Considerando-se:

$$B/A\,(\delta_a + 1) - (\delta_L^o + 1) = \delta'$$

Obtém-se:

$$\delta_L - \delta_L^o = \delta' (1 - f^A) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

Na dedução de (9) considerou-se ρ_a e R_a constantes.
Quando,

$$\rho_a = 0 \quad A = (1/\alpha)\,(D'/D)^{1/2} \quad e \quad B = 0$$

a expressão (9) iguala-se a expressão (5).

2.4. Estado estacionário com a razão isotópica para o líquido constante

Na evaporação em condições naturais, a composição isotópica da água do reservatório vai tendendo a um estado estacionário, apesar de continuar o processo de evaporação. Assim, quando a composição isotópica da água remanescente atinge um valor estacionário, ou seja, quando dR, for zero na expressão (8) tem-se:

$$AR_L = BR_a$$

ou seja:

$$R_L = \frac{u\alpha}{1 - (1 - u)\alpha(D/D')^{1/2}}\, R_a \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

Neste caso o coeficiente de fracionamento α é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{u\left[\frac{R_a}{R_L} - (D/D')^{1/2}\right] + (D/D')^{1/2}}$$

2.5. Variação de δ_L com a umidade relativa

Na figura 1, vê-se a variação da quantidade de deutério com a fração do volume d'água remanescente, evaporando em condições naturais e em equilíbrio; os valores são teóricos e satisfazem as expressões (9) e (5).

Observa-se, através desta figura, que a composição isotópica da água evaporando em condições naturais, tende a um valor estacionário, em vez de crescer continuamente quando f diminue como

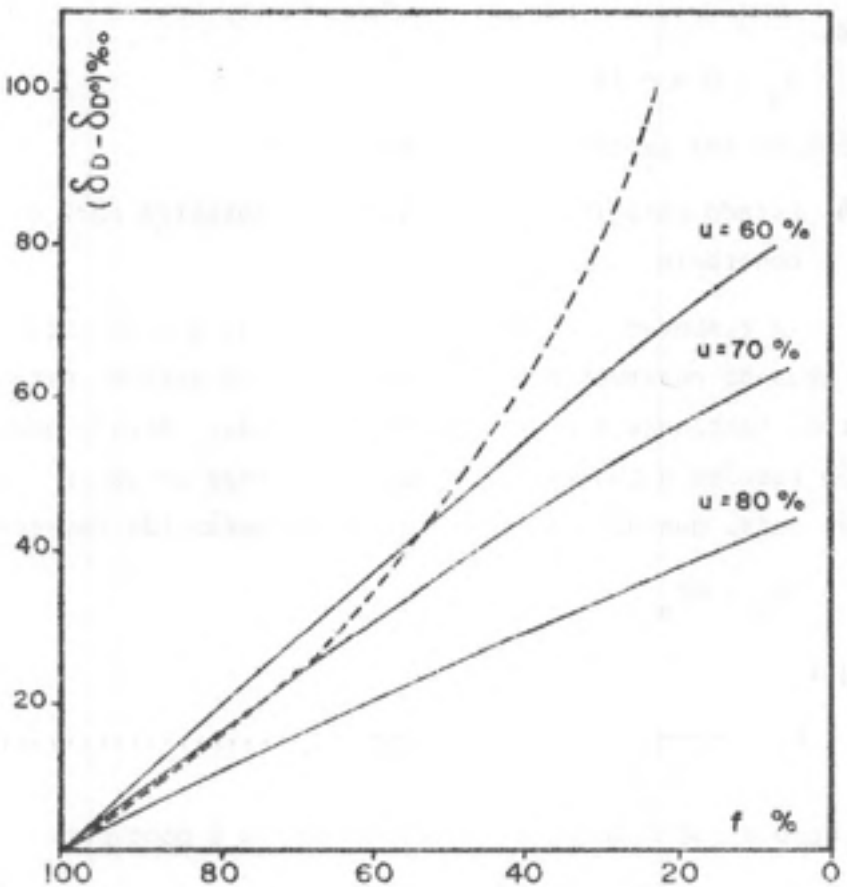

Figura 1 - A linha tracejada representa a curva teórica de $(\delta_D - \delta^o_D)^o/oo$ em função de f para evaporação em atmosfera seca e com remoção de vapor; as linhas cheias representam essa curva no caso da evaporação em atmosfera úmida, com a composição isotópica do vapor da água constante.

acontece na evaporação em condições de equilíbrio.

Pode-se notar, também, que o valor estacionário atingido pela composição isotópica da água remanescente depende da umidade relativa média u; e que, quanto maiores forem os valores de u mais rapidamente o valor estacionário será atingido.

3. PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

3.1. Análise da relação D/H

A percentagem de deutério das amostras foi determinada pelo método utilizado por *(FRIEDMAN, 1953 e MATSUI, et al, 1971)*.

Em princípio, consiste em passar vapor d'água sobre urânio metálico aquecido à temperatura de 600 a 700°C. A amostra d'água reage com urânio metálico e dessa reação resulta óxido de urânio e desprendimento de hidrogênio. A coleta da amostra do hidrogênio resultante da reação é feita levando-se o hidrogênio a uma parte do sistema onde existe urânio metálico à temperatura ambiente, havendo formação de hidreto de urânio. Aquecendo-se o hidreto há desprendimento de hidrogênio que chega ao balão de coleta de amostra. A relação D/H da amostra de hidrogênio foi medida com um espectrômetro de massa modelo GD-150, modificado, da Varian-Mat, seguindo a técnica de *(MATSUI et al, 1971)*.

3.2. Análise da relação $^{18}O/^{16}O$

As amostras para análise de concentração de oxigênio-18 são preparadas pelo método de troca isotópica entre a água e o dióxido de carbono *(EPSTEIN, 1953 e DANSGAARD, 1961)*. É o método utilizado por *(SALATI, et al, 1970)* no laboratório em que foram realizadas as análises deste trabalho. O preparo das amostras é feito colocando 5ml da amostra em um sistema de vácuo, onde é retirado o ar de amostras. O dióxido de carbono é introduzido no sistema para que haja reações de troca isotópica entre o dióxido de carbono e a água. O tubo contendo amostra é colocado em um agitador onde fica aproximadamente 14 horas à temperatura constante $(25,3 \pm 0,1)^{o}C$. Em seguida, o tubo é levado ao sistema de extração de CO_2 onde é separado do vapor d'água da amostra.

A relação $^{18}O/^{16}O$ do dióxido de carbono equilibrado isotopicamente com a amostra de água foi determinada em um espectrômetro de massa modelo CH-4 da Varian-Mat. A técnica de medida é, em princípio, aquela utilizada por *(McKINNEY et al, 1950)*.

4. DADOS OBTIDOS

Foram realizados três experimentos distintos em tanques de evaporação classe A, colocados em um gramado nas dependências do Centro de Energia Nuclear na Agricultura em Piracicaba. Os dados das concentrações isotópicas obtidos nos experimentos 1, 2 e 3,que estão descritos em seguida, estão expressos em relação ao SMOW.

Experimento 1 - Foram colocados 131 litros de água no tanque de evaporação exposto ao sol, sendo o líquido totalmente evaporado em condições naturais entre os dias 16 de outubro a 20 de novembro de 1970. A temperatura da água medida às 13 horas oscilou entre 30,5 e 37,6°C. Coletou-se diariamente 30ml de água.

TABELA 2 - Dados obtidos no Experimento 1.

f%	δ_D °/oo ± 1,5	δ_{18} °/oo ± 0,2
100	-35,0	- 5,5
84	-20,4	- 2,2
66	- 9,2	1,2
52	5,2	4,5
41	25,1	8,5
36	25,6	9,1
23	46,3	13,2
10	86,2	21,7
5	80,1	19,7

Experimento 2 - Foram colocados 32 litros d'água no tanque de evaporação exposto ao sol, sendo o líquido totalmente evaporado em condições naturais entre 2 a 8 de abril de 1971. A temperatura da água medida às 13 horas oscilou entre 30,5 e 36,4°C. Coletou-se diariamente 30ml de água.

TABELA 3 - Dados obtidos no experimento 2.

f%	δ_D °/oo ± 1,5	δ_{18} °/oo ± 0,2
100	-35,6	- 5,3
82	-27,1	- 2,6
64	- 1,7	2,1
46	15,7	6,1
27	26,9	9,3
18	45,9	12,6
13	57,5	15,4
9	56,1	13,3
5	56,0	15,2

Experimento 3 - Foram colocados 32 litros de água no tanque de evaporação sendo o líquido totalmente evaporado em condições naturais à sombra, entre os dias 14 a 23 de julho de 1971. A temperatura média da água, medida às 13 horas, foi de 24°C. Foram coletados diariamente 30ml de água e uma amostra do vapor de água do ar nas proximidades do experimento, porém suficientemente distante do tanque, para que representasse as condições atmosféricas do dia. Neste experimento foram determinadas também, as concentrações de deutério do vapor de água do ar e a umidade relativa do ar a fim de se calcular a composição isotópica da água do tanque de evaporação através da equação (9). Os dados obtidos encontram-se na Tabela 4 e estão representados na figura 4.

TABELA 4 - Dados obtidos no experimento 3.

f%	vapor d'água atmosférico δ_D °/oo ± 3	U.R. do ar u %	Água do Reservatório δ_{18} °/oo ± 0,2	Água do Reservatório δ_D °/oo ± 1,5	δ_D °/oo calculado pela expressão(9)
100	-	-	- 6,6	- 42	- 42
90	- 84	50	- 5,1	- 32	- 35
80	- 94	60	- 2,5	- 22	- 24
49	-101	40	3,1	5	7
39	- 97	60	4,5	10	9
29	- 95	50	7,7	26	25
8	- 86	65	8,9	33	31

CENA
Biblioteca

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No experimento 1, foi utilizada água com δ_D = - 35°/oo e δ_{18} = - 5,5°/oo. À medida que a evaporação se processou, esses valores aumentaram, e quando a fração residual da água era 23% haviam atingido δ_D = 46°/oo e δ_{18} = 13,2°/oo. Observou-se (Fig. 2) que o aumento dos valores de δ, entre f=100% e f=50% é praticamente linear; entre f=50% e 10% há um crescimento exponencial e depois de f=10% os valores de δ tendem a oscilar em função da composição isotópica do ar. Para f=5%, δ_D = 80°/oo e δ_{18} = 19,7°/oo.

Para o experimento 2 (Fig. 3) a água inicial possuia δ_D = 36°/oo e δ_{18} = -5,3°/oo. Quando a fração residual da água atingiu 18% encontrou-se δ_D = 46°/oo e δ_{18} = 12,6°/oo. Observou-se, também, um aumento linear em δ quando f passou de 100 a 50%. Para f = 13% os valores de δ começaram a oscilar, tendendo para um valor constante determinado pela composição isotópica do vapor d'água da atmosfera.

Para o experimento 3, a água, tinha inicialmente δ_D=42°/oo e δ_{18} = -6,6°/oo (fig. 4). Apresentou uma variação linear de δ com f decrescendo de 100 a 70%, tendendo em seguida para um valor constante condicionado às concentrações isotópicas do vapor d'água da atmosfera.

Os experimentos 1 e 2 foram feitos nas mesmas condições tendo a água inicial a mesma composição isotópica e evaporando em um tanque ao sol. Nos dois há um aumento linear dos valores de δ para f variando de 100 a 50%, mas os valores atingidos no final da experiência são diferentes. No experimento 1, houve maior enriquecimento. Deve-se observar que os experimentos foram feitos em novembro e abril, respectivamente, e a temperatura ambiente é maior no primeiro período do que no segundo.

De uma maneira geral nas nossas condições de estudo o enriquecimento isotópico durante o processo de evaporação em condições

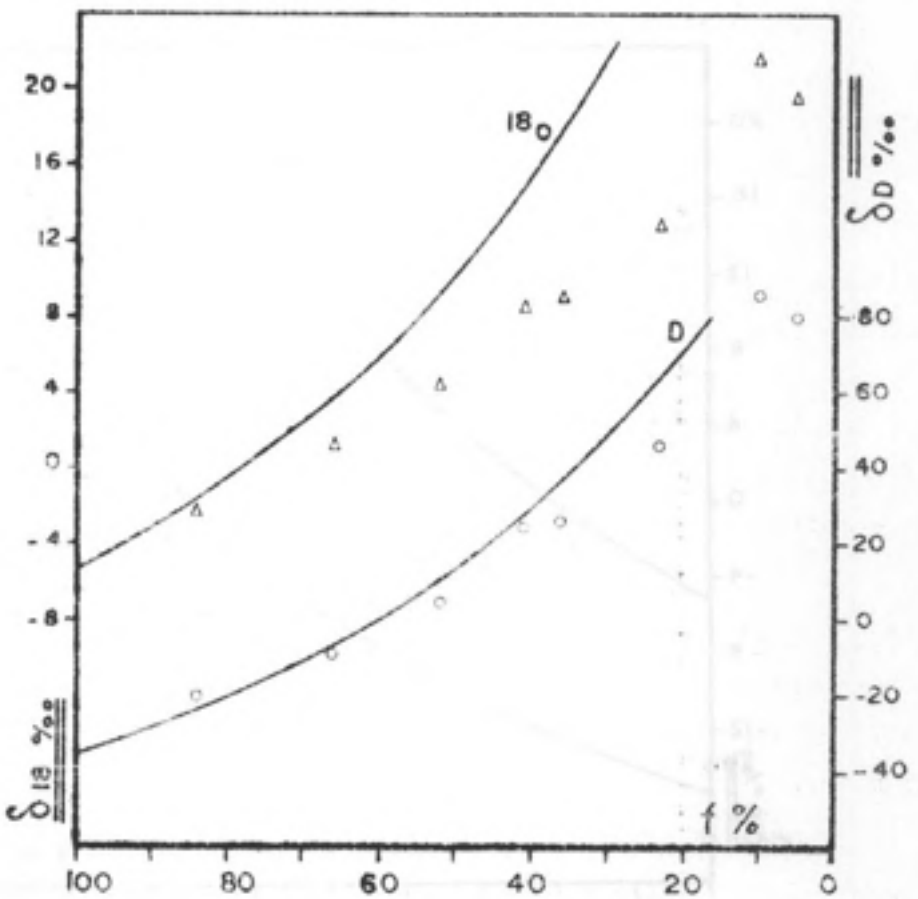

Figura 2 - As curvas representam a equação de Rayleigh para ^{18}O e D, com δ_{18} (34°C) = 1,0240 e δ_D (34°C) = 1,074 respectivamente. Os triângulos e os círculos representam os pontos obtidos no experimento I para ^{18}O e D respectivamente, na evaporação em condições naturais.

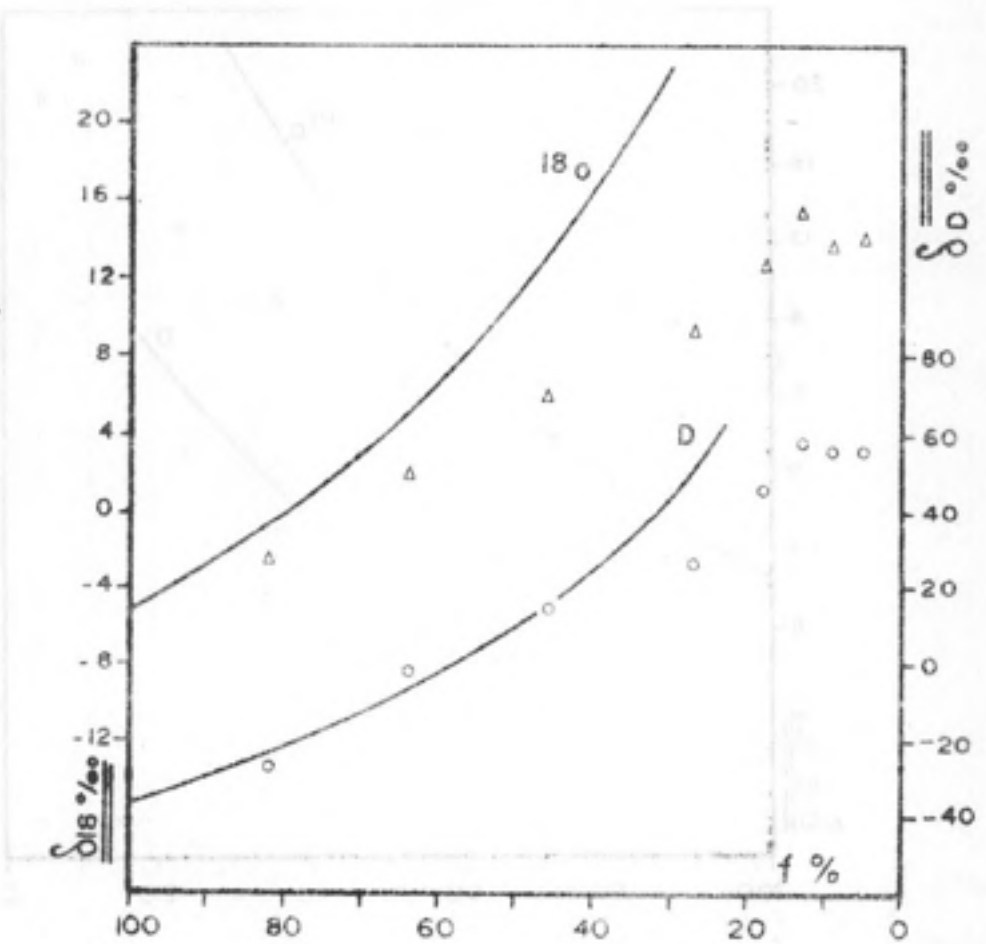

Figura 3 - As curvas representam a equação de Rayleigh para ^{18}O e D, com δ_{18} (36°C) = 1,0239 e δ_D (36°C) = 1,072. Os círculos representam os pontos obtidos no experimento II para ^{18}O e D respectivamente, na evaporação em condições naturais.

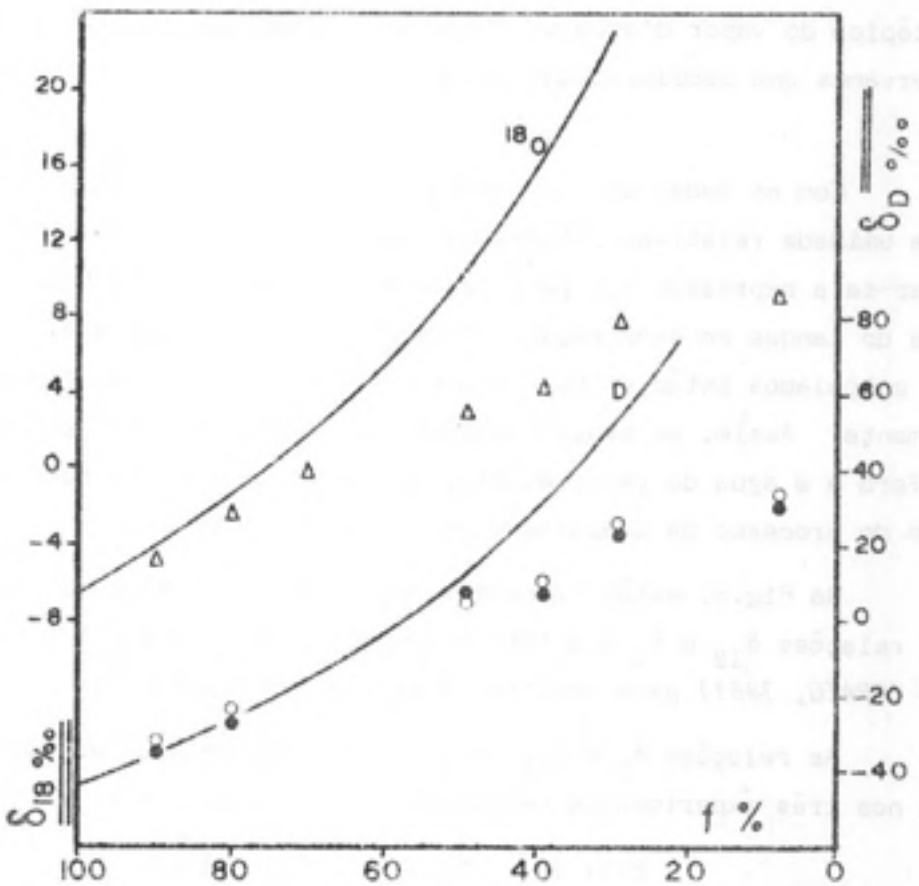

Figura 4 - As curvas representam a equação de Rayleigh para ^{18}O e D com δ_{18} (24°C) = 1,0249 e δ_{D} (24°C) = 1,084. Os triângulos e os círculos vazios representam os pontos obtidos no experimento III para ^{18}O e D respectivamente, na evaporação em condições naturais. Os círculos cheios representam os valores teóricos de D obtidos pela expressão (9).

naturais, é uma função linear da fração residual na primeira metade do processo. Este fato talvez seja devido a uma compensação entre o enriquecimento durante a evaporação e o processo de troca isotópica. A composição isotópica do líquido residual na segunda metade do processo de evaporação depende grandemente da composição isotópica do vapor d'água da atmosfera, sendo que em alguns casos observamos uma oscilação que acompanha aquelas do vapor d'água do ar.

Com os dados das concentrações de D do vapor d'água do ar e da umidade relativa, obtidos no experimento 3, foi possível utilizar-se a expressão (9) para calcular a composição isotópica da água do tanque em evaporação. Pode-se ver pela fig.4 que, os valores calculados estão em boa concordância com os obtidos experimentalmente. Assim, as trocas isotópicas entre o vapor d'água da atmosfera e a água do reservatório, não podem ser desprezadas no estudo do processo de evaporação em condições naturais.

Na Fig.5, estão representados os dados obtidos no estudo das relações δ_{18} e δ_D e a reta da expressão $\delta_D = 8\ \delta_{18} + 10$ obtida por *(CRAIG, 1961)* para amostras d'água de precipitação.

As relações δ_D e δ_{18} para as amostras da água do reservatório nos três experimentos realizados são as seguintes:

$$\text{Exp. 1} - \delta_D = 4{,}6\ \delta_{18} - 12{,}9$$

$$\text{Exp. 2} - \delta_D = 4{,}7\ \delta_{18} - 12{,}8$$

$$\text{Exp. 3} - \delta_D = 4{,}0\ \delta_{18} - 10{,}2$$

As expressões acima são estatisticamente equivalentes *(PIMENTEL, 1970)*, e um valor médio foi calculado encontrando-se:

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

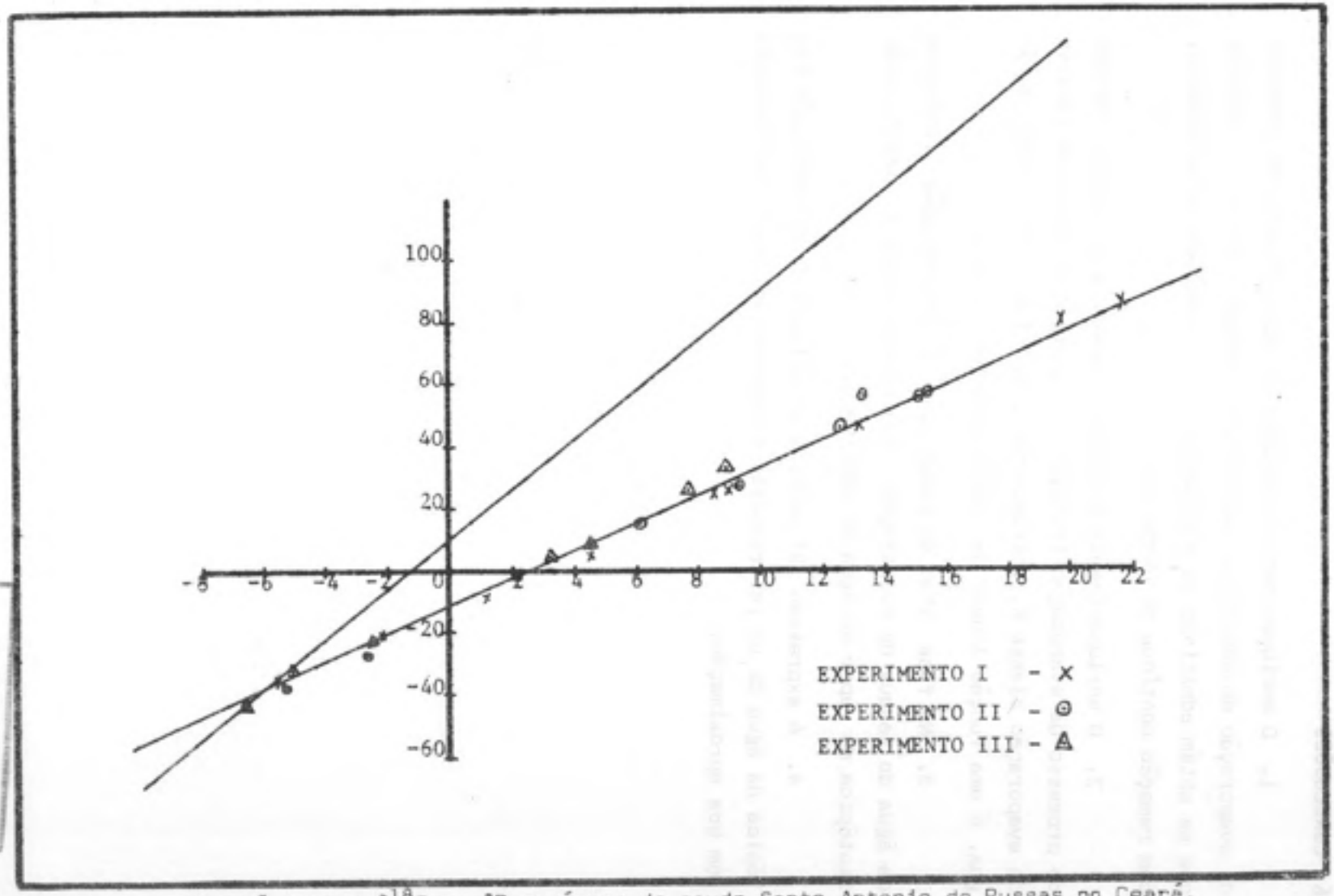

Figura 5 - Relação entre $\delta^{18}O$ e δD em águas do açude Santo Antonio de Russas no Ceará.

CENA Biblioteca

6. CONCLUSÕES

1. O enriquecimento isotópico da água durante um processo de evaporação em condições naturais, não segue o modelo teórico que se obtém admitindo-se a evaporação em condições de equilíbrio, com remoção contínua do evaporado.

2. O enriquecimento isotópico durante a primeira metade do processo de evaporação (redução do volume à metade), em tanques de evaporação classe A, inicialmente com 3/4 do volume cheio de água, é uma função linear da fração residual de água.

3. Na fase final da evaporação, a concentração isotópica da água do tanque de evaporação, fica condicionada à concentração isotópica do vapor de água da atmosfera.

4. A expressão (9) permite um cálculo da concentração isotópica da água de um reservatório evaporando em condições naturais com boa aproximação.

7. REFERÊNCIAS

1. CRAIG,H. - 1961 - "Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters". Science,133, 1833-4.

2. CRAIG,H.; GORDON,L.I. and HORIBE,Y. - 1963 - "Isotopic Exchange Effects in the Evaporation of Water". J.Geophys. Res.68, 5079-88.

3. CRAIG,H.; GORDON,L.I. - 1965 - Deuterium and Oxygen-18 Variations in the Ocean and Marine Atmosphere". Stable Isotopes in Oceanography Studies and Paleo Temperatures, Lab. di Geologia Nucleara, Pisa, 1-98.

4. DANSGAARD,W. - 1961 - "The Isotopic Composition of Natural Waters". Meed on Gronland. New York, 165(2): (1-120).

5. DANSGAARD,W. - 1964 - "Stable Isotopes in Precipitation". Tellus. Suecia, 16, 436-68.

6. EPSTEIN,S. and MAYEDA,T. - 1953 - "Variation of Oxygen-18 Content of Waters from Natural Sources".Geochim.Cosmochim. Acta, 4, 213-24.

7. FRIEDMAN,I. - 1953 - "Deuterium Content of Natural Waters and others Substances". Geochim. Cosmochim. Acta, 4, 89-103.

8. GAT,J.R. - 1970 - "Environment Isotope Balance of Lake Tiberias".Procedings of a Symposium of Isotope Hydrology. I.A.E.A.

9. MATSUI,E. - 1970 - "Medida da Variação Natural da Relação D/H em Amostras da Água". Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de S.Paulo, dezembro, 1970.

10. McKINNEY,C.R.; McCREA,J.M.; EPSTEIN,S.; ALLEN,H.A.and UREY,H.C. - 1950 - "Improvementsin Mass Spectrometers for the Measurement of Small Differences in Isotope Abundance Ratios". The Rev. of Sci. Instr., 21, 724-30.

11. MERLIVAT,L.; BOTTER,R. and NIEF,G. - 1963 - "Fractionnement Isotopic au Cours de la Distilation de L'eau". J.Chim. Phys., 60, 56-9.

12. MERLIVAT,L. - 1970 - "Problèmes Lirs à L'êtude Quantitative de Bilans de Lacs à L'aide des Concentrations en Deuterium et Oxygen-18 Dans l'eaux". Proceedings of a Symposium of Isotope Hydrology. IAEA, 1970.

13. PIMENTEL,G.F. - 1970 - "Os Testes de Significância". Curso de Estatística Experimental. Piracicaba, ESALQ, 1970, pp. 29-53.

14. SALATI,E.; CERVELLINI,A e GODOY,H. - 1970 - "Medidas de Concentração de O-18 em Águas de Chuva no Estado de São Paulo". 1º Simpósio Brasileiro de Radioisótopos, 1970.

15. ZHAVORONKOV,N.; UVAROF and SEVRYGOVA- 1965- Some Physicalchemical Constant of Heavy Oxygen Water. Chem. Abstracts, 1956.

-OOOooo000-

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo suporte financeiro.