

INVESTIGAÇÃO DO FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DA ÁGUA DO SOLO

Paulo Rodolfo Leopoldo

Engenheiro Agrônomo

Prof. Dr. Eneas Salati

Orientador

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

PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

1972

À MINHA FAMÍLIA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. **ENEAS SALATI**, orientador deste trabalho, o meu profundo reconhecimento.

Os meus agradecimentos são ainda, devidos as seguintes pessoas:

- Ao Fisico **EIICHI MATSUI**, pelas valiosas sugestões, discussões e auxílio na montagem do experimento.

- Ao Prof. Dr. **ADMAR CERVELLINI**, Diretor do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), pelas facilidades proporcionadas na execução do presente trabalho.

- A todos os funcionários do CENA, em particular aos senhores **JOÃO BAPTISTA MICHELOTTO**, **ANTONIO JOSÉ ZAMBETTO**, **DIRLEY EDUARDO DUCATTI** e **DINIVAL MARTINS**, pela contribuição prestada.

- Aos Profs. Drs. **KLAUS REICHARDT** e **ZILMAR ZILLER MARCOS**, pelas oportunas observações.

- Aos colegas do Departamento de Engenharia Rural da F.C.M.B.B., em especial os Profs. **ANTONIO DE PÁDUA SOUSA**, **WIDSONEY ALVES FERREIRA** e **PAULO DE CARVALHO MATTOS**, pelo constante apoio recebido.

- Aos colegas do Departamento de Agrotecnia e Geologia da F.C.M.B.B., particularmente os Profs. **ANTENOR PASQUAL** e Dr. **JÚLIO NAKAGAWA**, pelas atenções manifestadas.

- Ao Sr. **ALCIDES APARECIDO CORVINO** e Srta. **ENEISA DALANEZI**, pelo auxílio na confecção deste trabalho, bem como aos demais funcionários do Departamento de Engenharia Rural da F.C.M.B.B., que de um modo ou de outro, prestaram a sua colaboração.

PAULO RODOLFO LEOPOLDO

C O N T E Ū D O

	Página
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA	3
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	7
3.1 - Materiais	7
3.1.1 - Solo	7
3.1.2 - Colunas de solo	8
3.1.3 - Amostrador	8
3.1.4 - Sistema de extração da água do solo	8
3.1.5 - Sistema de decomposição da água	9
3.1.6 - Sistema de análise do hidrogênio	9
3.2 - Métodos	9
3.2.1 - Preparo das colunas de solo	9
3.2.2 - Retirada de amostras	15
3.2.3 - Operação do sistema de extração da água do solo	16
3.2.4 - Preparo de capilares	18
3.2.5 - Decomposição da água pelo método do Urânio Metálico	18
3.2.6 - Análise isotópica do hidrogênio gaso so	20
3.2.7 - Fracionamento isotópico da água em um sistema de duas fases	22
3.2.7.1 - Considerações gerais sôbre a evaporação e fracionamen to isotópico	22
3.2.7.2 - Observação do fracionamen to isotópico da água do so lo em colunas expostas a evaporação	27
4 - RESULTADOS OBTIDOS	30
4.1 - Resultados obtidos no estudo do método utili zado na extração da água do solo	30

4.2 - Resultados obtidos no estudo do fracionamento isotópico da água durante o processo de evaporação, em colunas preparadas com solo arenoso	33
5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	50
5.1 - Discussão dos resultados obtidos no estudo do método de extração da água do solo	50
5.2 - Discussão dos resultados obtidos no estudo do fracionamento isotópico da água do solo durante o processo de evaporação	52
6 - CONCLUSÕES	57
7 - RESUMO	59
8 - SUMMARY	61
9 - BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	63

1 - INTRODUÇÃO

As relações quantitativas entre as diversas espécies moleculares que constituem a água, alteram-se por ocasião da mudança de estado físico da mesma.

Tem sido objeto de estudos as variações que naturalmente ocorrem, tanto na relação O^{18}/O^{16} como principalmente na relação D/H, durante o ciclo hidrológico da água. A relação D/H representa a proporção entre o número de átomos de deutério e o número de átomos de hidrogênio.

O interesse em se conhecer as possíveis variações naturais da relação D/H, reside no fato de que as mesmas estão diretamente ligadas aos processos físicos que as envolvem, podendo em muitos casos, revelar o histórico do fenômeno, com importantes aplicações no campo da hidrologia, geologia, geoquímica e cosmoquímica.

As razões dessas variações se devem às próprias características físicas dos elementos envolvidos. As moléculas de água constituídas por deutério são menos voláteis, com menor tensão de vapor e maior peso específico, em relação às moléculas de água sem o isótopo pesado. Desse modo, por ocasião da evaporação da água, as espécies moleculares do tipo H_2O deixam a superfície líquida com maior facilidade que aquelas do tipo HDO . Como resultado desse fracionamento tem-se um enriquecimento em deutério na água residual e uma diminuição naquela evaporada. Inversamente, a condensação de vapor da água produz um condensado enriquecido em deutério, e um vapor remanescente empobrecido em relação ao vapor inicial.

Os objetivos fundamentais deste trabalho foram os seguintes:

- 1º . estabelecimento de um método de extração da água do solo, sem que haja fracionamento isotópico da mesma.
- 2º . estudar o fracionamento isotópico, para o deutério, que ocorre na água do solo durante o processo de evaporação e,
- 3º . estudar a possibilidade de se verificar as trocas entre a água do solo e vapor da água do ar, através da medida das razões isotópicas D/H .

Provavelmente, essas medidas virão demonstrar as possibilidades da utilização da água enriquecida em deutério, nos estudos de dinâmica da água do solo, tanto na fase líquida como na fase de vapor, pois as técnicas a serem empregadas são as mesmas.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

Atualmente inúmeros pesquisadores dedicam-se ao estudo da relação D/H, em diversas fases do ciclo hidrológico da água; em minerais e rochas com inclusões líquidas; em vapores de água e hidrogênio de gases; em neves; e outros utilizando-se da água pesada como elemento marcado em estudos de física da água do solo. Observa-se, no entanto, o especial cuidado demonstrado por todos na obtenção e preparo das amostras para análise.

Assim é que FRIEDMAN e OUTROS (1963), estudando a variação do teor de deutério em águas naturais do ciclo hidrológico, coletaram o material para análise, diretamente das diversas fases do ciclo. Observam os autores que expressões quantitativas de fracionamento do deutério estão presentes em todas as fases do ciclo.

Com a finalidade de aplicar o conhecimento da dis

tribuição de deutério no recarregamento de água de uma bacia hidrográfica, SIMPSON, THORUD e FRIEDMAN (1970) analisaram a variação de D/H em águas de chuva, fluxos d'água, neve e água subterrânea, onde a coleta do material foi também, feita diretamente nas diversas fases observadas.

CRAIG (1961.a), EHHALT e OUTROS (1963) e MATSUI (1970) fizeram estudos da variação D/H em águas de chuva, obtendo-se o material para análise através de coletas feitas diretamente.

FRIEDMAN e SMITH (1958) com a finalidade de testar a teoria de formação de certos vidros vulcânicos, estudaram a relação D/H da água extraída dos mesmos. No processo de obtenção da água desses materiais utilizaram-se de um sistema à vácuo e aquecimento à 110°C para retirada dos gases envolvidos, seguido de uma elevação a 1450°C para fusão da rocha e retirada da água envolvida.

KOKUBU, MAYEDA e UREY (1961) na observação do teor de deutério de minerais e rochas com inclusões líquidas, empregaram na obtenção do material para análise, semelhante processo ao descrito por FRIEDMAN e SMITH (1958).

GODFREY (1962) no estudo da gênese de minerais naturais de silicatos hidratados, utilizou do conhecimento da concentração isotópica do hidrogênio. Na retirada de água dos minerais silicatados, foi empregado um sistema de aquecimento por serpentina com indução de alta frequência no vácuo. A água extraída foi convertida em hidrogênio gasoso no próprio sistema, fazendo-a passar por um forno de urânio metálico.

FRIEDMAN e OUTROS (1970) pesquisaram a variação do teor de deutério em amostras lunares, constituídas por fragmentos angulosos consolidados por um cimento. Nessas determinações as amostras foram colocadas em um cadinho de platina e inse

rido em um sistema à vácuo, seguido do aquecimento até 1.350°C - para fusão e obtenção da água e gases de hidrogênio.

ARNASON e SIGURGEIKSSON (1968) estudaram a variação da relação em gases de hidrogênio e vapor d'água emergidos - do vulcão oceânico SURTSEY, nos quais a obtenção do material foi também, feito diretamente sem exigências de um preparo mais complexo das amostras.

EPSTEIN e TAYLOR (1970) aplicaram, com semelhantes resultados, dois diferentes procedimentos na separação quantitativa do hidrogênio de gases raros e outros não condensáveis provenientes de amostras lunares. Num deles o H₂ era convertido a H₂O pela reação com CuO aquecido, e noutro o H₂ foi difundido através de um agitador de paladium a 650°C.

MORSER e STICHLER (1970) empregaram dois sistemas diferentes na coleta de neve para análise do teor de deutério. Num dos sistemas a neve coletada foi acondicionada para posterior análise, enquanto que no outro método utilizado, a neve coletada foi diretamente preparada para análise. Concluíram que os melhores resultados foram obtidos pelo emprego do segundo processo.

KUNZE e KIRKHAM (1961) descreveram uma técnica experimental aplicada ao estudo do coeficiente de auto-difusão da umidade do solo, na qual empregaram a água pesada como elemento marcado. Na obtenção da água do solo para análise do teor de deutério, as porções do mesmo foram colocadas em um tubo de vidro, onde se deu o seu aquecimento, em presença de vácuo. A água removida das amostras de solo na forma de vapor, condensava-se em um "trap" resfriado por nitrogênio líquido. Posteriormente, uma alíquota da água coletada foi posta a reagir com Ca metálico, afim de se obter diretamente o gás de hidrogênio para análise isotópica.

SMITH e OUTROS (1970) na pesquisa do movimento de água em camadas de giz, empregaram o trítio como elemento marcado. No preparo e obtenção das amostras utilizaram-se da seguinte técnica: cravava-se um cilindro de alumínio com 100 mm de diâmetro até a profundidade de 450 mm, seguido da introdução de um outro cilindro exterior de 150 mm de diâmetro. Posteriormente, o cilindro interno era retirado e o material coletado era transferido para o interior de um saco de polietileno que era então, se lado à fogo e acondicionado em um outro saco do mesmo material - para adicional proteção. No laboratório, amostras foram tomadas da porção central e colocadas em um sistema onde se procedia o seu aquecimento a 100°C, à baixa pressão. A água destilada era coletada em um "trap" resfriado por CO₂ sólido e acetona.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - Solo

Nos ensaios conduzidos, empregaram-se dois diferentes solos, provenientes da camada superficial de 0 a 20 cm de profundidade.

Um deles foi classificado ao nível de Grande Grupo em HIDROMÓRFICO, de acordo com a COMISSÃO DE SOLOS (1960). Para a análise mecânica, feita pelo método da pipeta, encontraram-se os resultados de 90,1% de areia, 7,0% de limo e 2,9% de argila, classificando-o, texturalmente, em areia.

O outro solo utilizado foi classificado texturalmente, em argila, com 20,0% de areia, 38,2% de limo e 41,8% de argila. Ao nível de Grande Grupo, foi determinado pela COMISSÃO DE SOLOS (1960) como pertencente ao Grande Grupo LATOSSOL ROXO.

3.1.2 - Colunas de Solo

Para o estudo do método proposto e sua posterior aplicação no processo de evaporação natural da água do solo, foi preparada uma série de colunas de solo, usando-se recipientes cilíndricos, com cerca de 10 cm, de diâmetro e 15 cm de altura.

3.1.3 - Amostrador

Para a retirada de amostras de solo das colunas preparadas, projetou-se um pequeno amostrador ou trado de metal. Na figura 1 vê-se um esquema com as respectivas dimensões. A peça A constitui-se em um cilindro que penetra o solo; a peça B, denominada de pistão, tem a finalidade de retirar a amostra do interior do cilindro; e a peça C, teria a finalidade de receber impactos para a penetração da peça A no solo, caso houvesse necessidade. Na figura 2 vê-se também, o amostrador idealizado.

3.1.4 - Sistema de Extração da Água do Solo

A extração da água do solo foi feita através de um sistema de vidro, constituído de um tubo para alojamento da amostra de solo, ligado a dois outros, utilizados na retenção da água extraída. Todo o sistema foi, por sua vez, ligado a uma bomba de vácuo. Nessa ligação, introduziu-se uma derivação, que tinha por finalidade unir o sistema a um tubo também de vidro, contendo fios de cobre. Esse tubo comunicava-se com o exterior, através de uma abertura capilar, com a finalidade de regular o fluxo de ar para o interior do equipamento. O sistema descrito é mostrado, em esquema, na figura 3. Além do material citado, acompanhou o conjunto, um aquecedor a resistência elétrica, construído com fio níquel-cromo nº 26, cujas espirais foram envoltas em um tubo de ferro de 5/8 de polegada de diâmetro e 0,10 cm de espessura de parede, por 10 cm de comprimento, isoladas por amianto. Tanto a resistência, como a extremidade inferior do tubo foram seladas, pelo mesmo material. O aquecedor foi alimentado por

uma corrente alternada de 110 volts - 60 ciclos, ajustável por meio de um transformador variável, tipo Variac, que possibilitou manter a tensão na faixa de 15,5 a 16,5 volts, necessária para a elevação conveniente da temperatura. Essa voltagem era registrada por um voltímetro ligado ao sistema elétrico. A figura 4 mostra o conjunto descrito, acompanhado dos "traps" de gelo seco e nitrogênio líquido empregados durante o uso do sistema.

3.1.5 - Sistema de decomposição da água

O sistema utilizado na decomposição da água obtida foi o mesmo empregado e melhorado por MATSUI (1970). O equipamento mencionado constituiu-se, em seu corpo principal de um tubo de reação em forma de U, contendo urânio metálico e envolto por um aquecedor a resistência elétrica, de um sistema de bombeamento de hidrogênio com urânio metálico e uma pequena bomba Toepler manual, além de um sistema de vácuo composto de uma bomba mecânica, bomba de difusão e um "trap" de nitrogênio líquido. A figura 5 apresenta, em esquema, o sistema de decomposição da água pelo método do urânio metálico, de acordo com o proposto pelo citado autor.

3.1.6 - Sistema de análise do hidrogênio

Na análise da variação natural de deutério existente na amostra, empregou-se um espectrômetro de massa da Varian-Mat, modelo GD-150.

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - Preparo das colunas de solo

Os solos coletados, descritos em 3.1.1 foram, separadamente, moqueinizados, secos ao ar, passados por peneira de 2 mm de malha e levados para a estufa a 105-110°C, até peso constante. O material, assim preparado, foi colocado nos recipientes

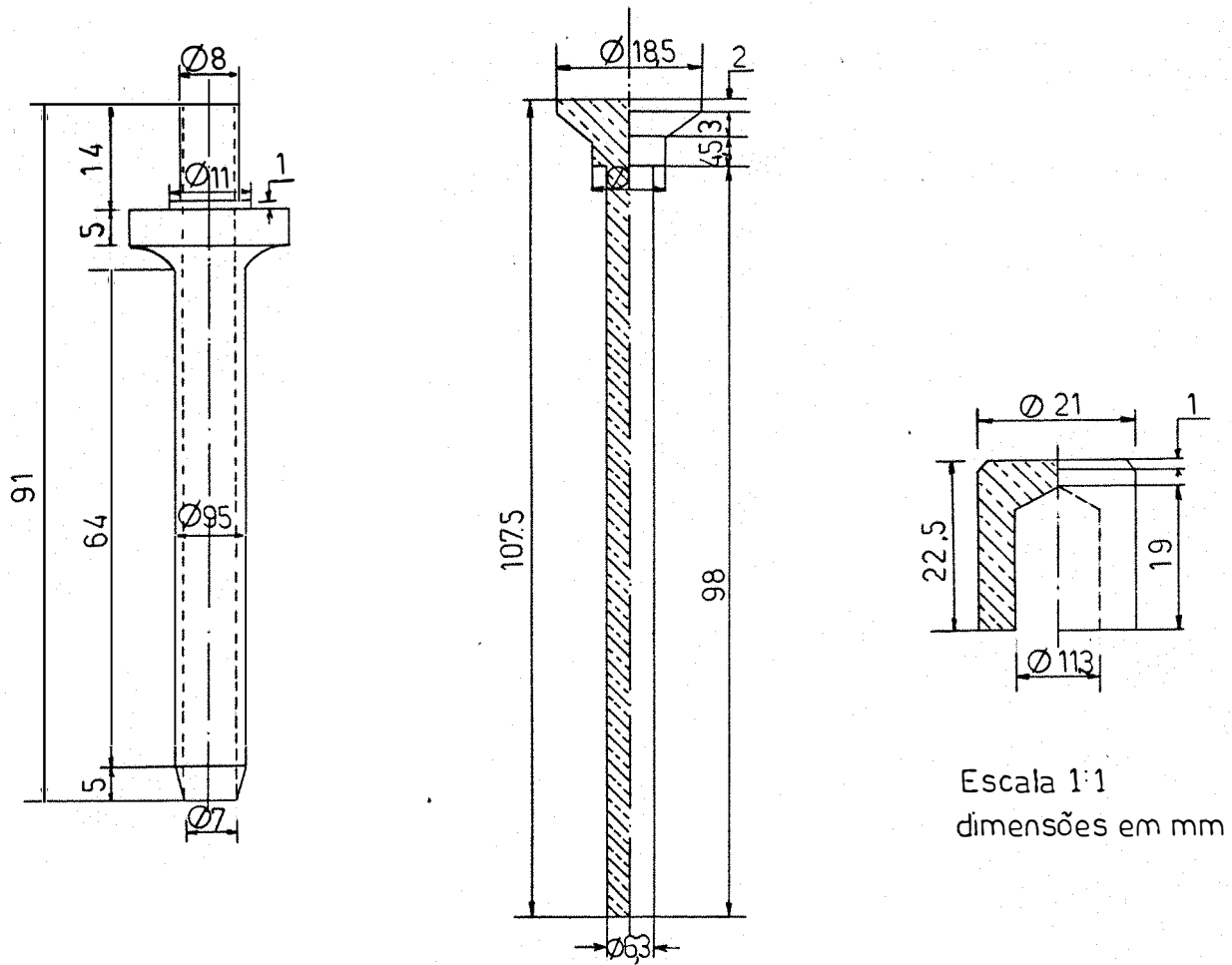


Fig.1 - Esquema do equipamento amostrador

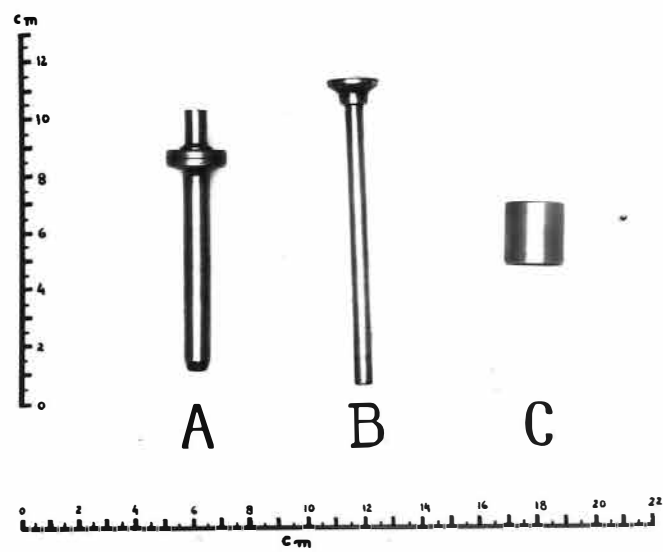


Fig. 2 - Equipamento amostrador.

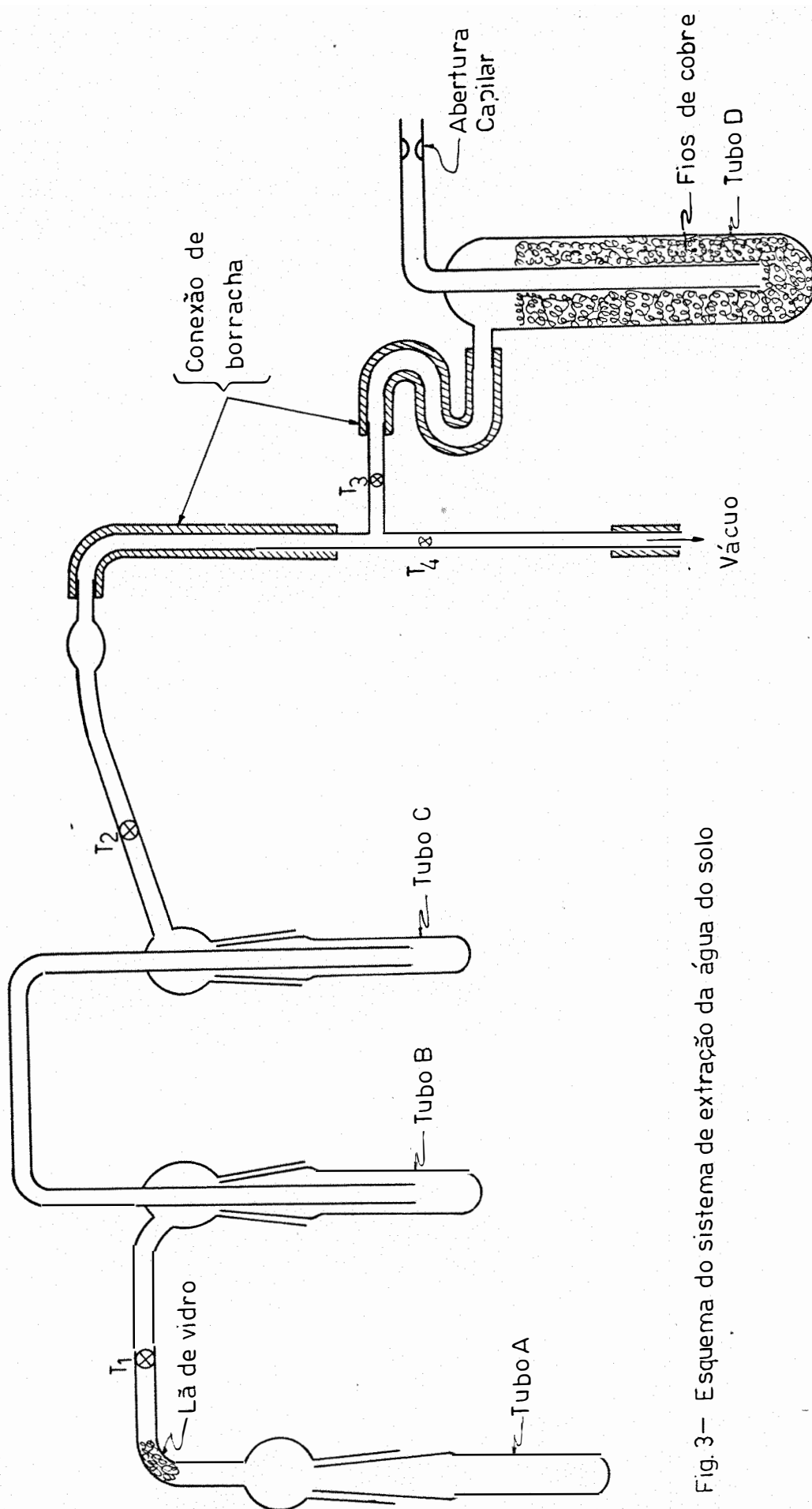


Fig. 3— Esquema do sistema de extração da água do solo

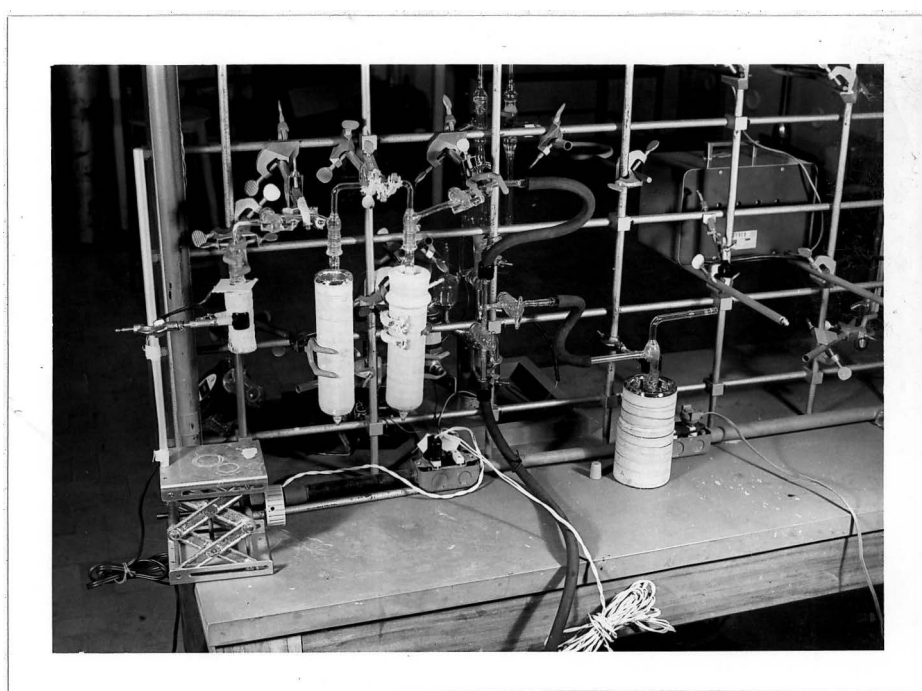


Fig. 4 - Sistema de extração da água do solo

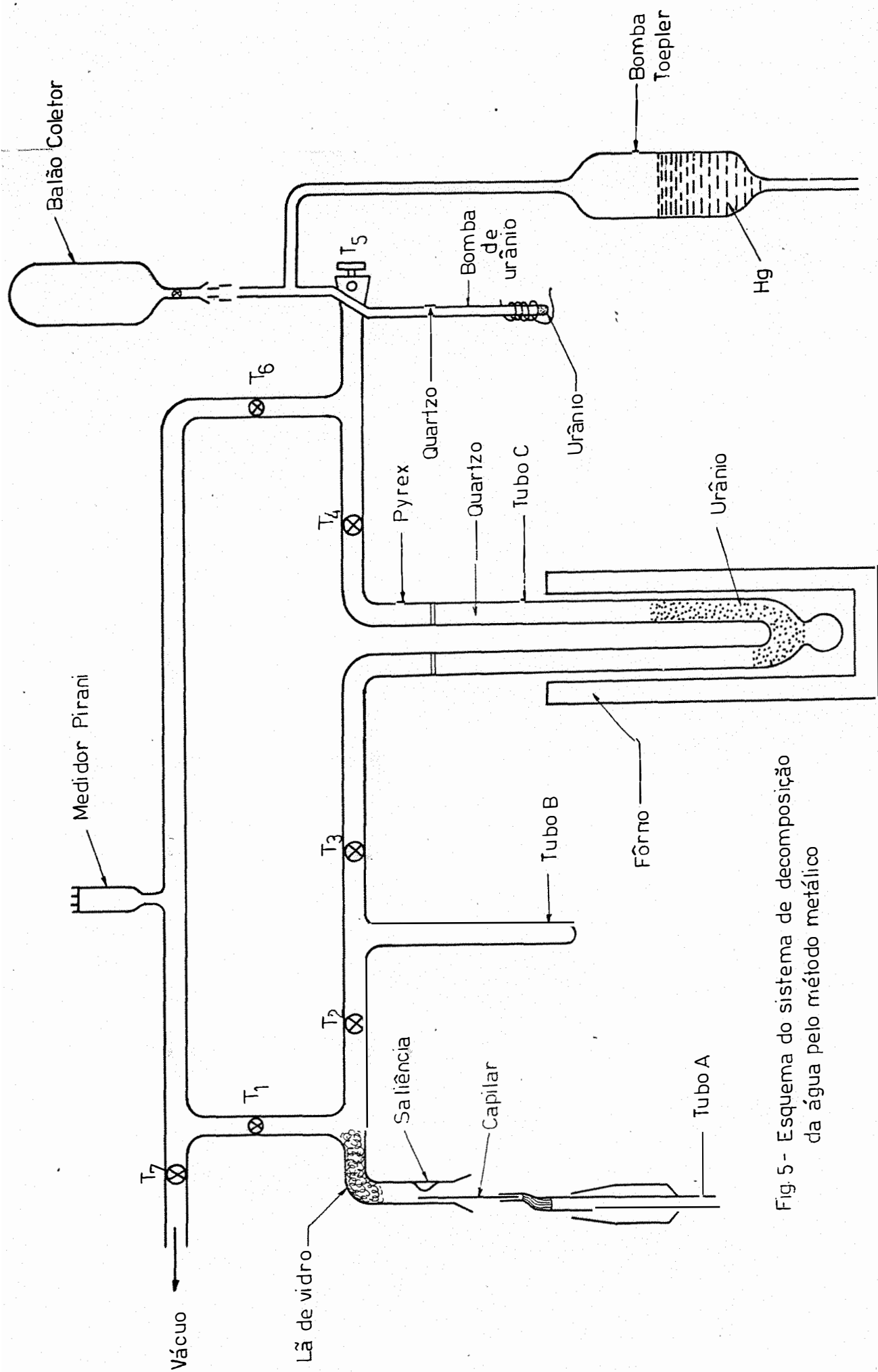


Fig. 5 - Esquema do sistema de decomposição da água pelo método metálico

e compactados por vibração até que não houvesse mais variações - perceptíveis no volume.

Feito o acondicionamento, procedeu-se a determinação da massa específica aparente das diversas colunas e consequente seleção das mesmas, baseando-se nesse valor. Foram selecionadas para a fase inicial do ensaio 7 colunas, preparadas com o solo classificado texturalmente em areia (HIDROMÓRFICO), com massa específica aparente variando de $1,48 \text{ g/cm}^3$ a $1,55 \text{ g/cm}^3$, e um valor médio de $1,53 \text{ g/cm}^3$. Selecionou-se também, 4 colunas preparadas com o solo pertencente a classe textural argila (LATOSSOL ROXO), cujos valores da massa específica aparente variaram de $1,32 \text{ g/cm}^3$ a $1,34 \text{ g/cm}^3$ e um valor médio de $1,33 \text{ g/cm}^3$.

Essas colunas foram então, colocadas em um outro recipiente contendo água, para que se desse o umidecimento, por capilaridade. Com o objetivo de evitar o fracionamento isotópico da água aplicada, antes de se iniciar as amostragens, os conjuntos formados por colunas e recipientes contendo água, foram cobertos com plástico. Após o umidecimento, as colunas foram mantidas em um ambiente de atmosfera saturada por vapores da mesma água usada no seu umidecimento e assim que terminou a drenagem do excesso de água absorvido pelo solo, procedeu-se o início das análises.

3.2.2 - Retirada de amostras

A retirada de amostras das colunas de solo foi feita com o instrumental descrito no item 3.1.3 e mostrado nas figuras 1 e 2. Aprofundava-se a peça A na coluna de solo, até cerca de 3,5 cm, retirando-se o correspondente a 1,5 - 2,0 g de solo em peso seco. Essa quantidade de solo foi suficiente para a obtenção da água necessária à análise. Ao se retirar a peça A, introduzia-se a sua extremidade superior no tubo A do sistema de extração da água do solo, visto na figura 3. Com a peça B do equipamento amostrador, empurrava-se a amostra coletada para o

interior do tubo A.

3.2.3 - Operação do sistema de extração da água do solo

O processo de extração da água contida na amostra baseou-se no princípio da destilação. A destilação da água, em tais estudos, é feita, normalmente, empregando-se baixa pressão no sistema, com o que se acelera a extração da água, além de se evitar maiores contaminações por parte da umidade atmosférica. O mesmo princípio já foi empregado por vários pesquisadores em trabalhos semelhantes, destacando-se entre eles FRIEDMAN e SMITH - (1958), SMITH e OUTROS (1970), WERSHAW e OUTROS (1966), KUNZE e DON KIRKHAM (1961).

No presente trabalho a destilação e obtenção da água do solo foram feitas através do sistema mostrado nas figuras 3 e 4. O tubo A contendo a amostra de solo era acoplado ao sistema, empregando-se na vedação desta conexão, bem como nas demais existentes, graxa própria para vácuo. Mantendo-se a torneira T_1 fechada, procedia-se a condensação da água contida na amostra, por um tempo de 5 minutos, utilizando-se de um "trap" constituído por uma mistura de gelo seco moído e álcool etílico. Nos tubos B e C era feito vácuo, abrindo-se as torneiras T_2 e T_4 , com a bomba de vácuo em funcionamento. Após o referido tempo de condensação abria-se a torneira T_1 , o que permitia estender o abaixamento de pressão até o tubo A e com isso eliminando-se os gases não condensáveis à temperatura do gelo seco e introduzidos no sistema juntamente com a amostra de solo. Assim que o vácuo fosse refeito em todo sistema, o que demorava cerca de 1 minuto, fechavam-se as torneiras T_2 e T_4 , retirava-se o "trap" do tubo A, passando-o para o tubo B e colocava-se um outro, também de gelo seco, no tubo C. A seguir, procedia-se o aquecimento da amostra à $105-110^{\circ}\text{C}$, envolvendo-se o tubo A com o forno à resistência elétrica descrito no item 3.1.4 e visto na figura 4. Antes de cada operação, fazia-se a calibração do mesmo para aquela tempera-

tura. O aquecimento por um tempo de 30 a 40 minutos foi o suficiente para forçar a evaporação de toda água contida na amostra. Esse tempo foi determinado através de observações diretas: fechando-se a torneira T_1 notava-se formação de vapores d'água naquela parte do sistema, desde que ainda houvesse água a ser evaporada da amostra e ausência destes quando toda a água já havia sido retirada. Nos tubos B e C, resfriados pelo gelo seco, dava-se a condensação da água extraída da amostra. Durante a fase de aquecimento e condensação a torneira T_2 era mantida fechada a fim de se evitar a subida de parte do solo a outras partes do sistema, bem como possíveis perdas de vapores d'água sob ação do vácuo contínuo. A bomba de vácuo era então desligada ou simplesmente fechava-se a torneira T_4 , por não haver necessidade de uma sucção contínua nessa parte do sistema.

Terminada a condensação da água observava-se que a maior parte dela era retida no tubo B e que pouca, ou nenhuma em certos casos, era contida no tubo C. Colocava-se então o forno em C, mantendo-se o "trap" em B, o que forçava o retorno da água para o tubo B, demorando tal operação, em média, 5 minutos.

Com toda a água condensada no tubo B procedia-se ao equilíbrio de pressões, igualando-se a pressão interna do sistema à pressão atmosférica, pela admissão de ar sêco no sistema. Obtinha-se o ar sêco, pela passagem do ar atmosférico pelo tubo D, mantido num "trap" de nitrogênio líquido e admitia-se-o no sistema abrindo-se as torneiras T_2 e T_3 .

Restabelecido o equilíbrio de pressão, iniciava-se a fusão da água extraída, retirando-se o "trap" mantido no tubo B. O melhor tempo observado para a completa fusão da água e sua posterior remoção do sistema foi de 30 minutos.

Os resultados das observações feitas para o tempo de condensação da amostra no tubo A, para o intervalo de tempo entre o início da fusão da água extraída e sua remoção do siste-

ma, pela retirada do tubo B, bem como, as observações feitas para a admissão de ar sêco no sistema, igualando-se as pressões entre interior e exterior do mesmo ou ausência do reestabelecimento no equilíbrio de pressões, estão apresentados no capítulo seguinte.

3.2.4 - Preparo de capilares

A água obtida foi imediatamente colocada em capilares de vidro, empregando-se cêrca de 7 μ l em cada um, dosados - através de pipetas graduadas em 1 μ l. De acôrdo com MATSUI (1970) essa quantidade é mais que suficiente para uma determinação, no caso de se empregar o espectrômetro de massa modelo GD-150, da Varian-Mat.

As extremidades do capilar eram então seladas à fogo, usando-se nessa operação a chama de maçarico com o cuidado de que não houvesse condensação de vapor de água no interior do capilar. Os capilares assim preparados foram posteriormente utilizados no sistema de decomposição da água.

3.2.5 - Decomposição da água pelo método do Urânio Metálico

A decomposição da água tem por finalidade a produção de hidrogênio gasoso, que é então analisado para o teor de deutério no espectrômetro de massa.

O princípio do método de decomposição pelo urânio metálico é baseado na reação de vapor de água com urânio metálico à temperatura acima de 600°C. Como produto dessa reação há a formação de óxido de urânio e despreendimento total do hidrogênio, uma vez que o urânio metálico tem a propriedade de não formar nenhum composto hidratado às temperaturas superiores a 500°C. O hidrogênio despreendido reage a seguir com uma outra fonte, - também de urânio metálico, mantida à temperatura ambiente, na

qual é totalmente retido na forma de hidreto de urânio (UH_3). - Após a completa reação, o UH_3 é aquecido acima de 500°C , liberando H_2 , que é coletado para análise. MATSUI (1970) relata que as frações iniciais de H_2 despreendidas são mais ricas em deutério, razão pela qual houve necessidade de introduzir no sistema uma pequena bomba Toepler manual, a fim de misturar o gás antes de sua coleta.

Na obtenção do hidrogênio gasoso através do sistema empregado (fig. 5), observou-se a seguinte metodologia: Com o balão coletor em sua posição e o capilar colocado no sistema - através do dispositivo (A), juntamente com graxa de alto vácuo, procedia-se a formação de vácuo da ordem de 10^{-3} torr. no interior do equipamento, abrindo-se as torneiras T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 , T_6 e T_7 . Quando aquele abaixamento de pressão era atingido o que se observava através do medidor Pirani, fechavam-se todas as torneiras, exceção feita à T_7 . A seguir quebrava-se o capilar, - fazendo-se girar o dispositivo (A) em torno de seu eixo, forçando-o junto à saliência do sistema. Abrindo-se a torneira T_2 , com um "trap" de nitrogênio líquido mantido em (B) dava-se em cerca de 10 minutos, o congelamento de toda a água nessa parte do sistema. O ar existente no capilar e introduzido no sistema era eliminado abrindo-se a torneira T_1 , refazendo-se o vácuo, da ordem de 10^{-3} torr., em todo sistema. Fechando-se as torneiras T_2 e T_6 retirava-se o "trap" de nitrogênio líquido, e com o forno já a temperatura de $700 \pm 20^\circ\text{C}$, abriam-se as torneiras T_3 , T_4 e T_5 , - de modo a comunicar a abertura desta última com a bomba de urânio.

Dava-se, então, a evaporação da água de (B), que reagia com o urânio no tubo (C), sendo o hidrogênio gasoso, produto desta reação, totalmente absorvido pela bomba de urânio mantida à temperatura ambiente. O tempo necessário à absorção total do gás era de 20 minutos, após os quais procedia-se a comunicação da bomba de Urânio com a bomba Toepler, através da torneira T_5 . Elevava-se a temperatura da bomba de urânio, à cerca de -

650°C, com o que havia despreendimento do hidrogênio gasoso, que passava a ocupar o volume de expansão da bomba Toepler. Decorridos 5 minutos, fechava-se a torneira T₅ e abria-se a torneira do balão coletor. Finalmente, bombeava-se o gás para o interior do balão, por elevações consecutivas do nível do mercúrio da bomba Toepler, seguindo-se do fechamento da torneira do balão.

3.2.6 - Análise isotópica do hidrogênio gasoso

Conforme descrição feita por KIRSHENBAUM (1951), o princípio de operação do espectrômetro de massa é baseado na emissão de elétrons por um filamento aquecido, os quais são acelerados por um campo elétrico através de uma ou mais aberturas, definidas para formar um feixe de eletrons. Esse feixe de eletrons é dirigido para uma região que contém H₂ à baixa pressão, cêrca de 10⁻⁴ mm de Hg, e como resultado há produção de íons de hidrogênios, dos tipos monoatômicos, diatômicos e triatômicos (Tabela 1). Um pequeno potencial negativo retira os íons da região de ionização em uma direção perpendicular ao plano do feixe de eletrons. Uma porção desses íons, os quais passam através de uma série de abertura de colimação, é acelerada por um campo elétrico. Essa porção de íons é dispersada em um espectro de massa por um campo magnético e parte do espectro tendo uma determinada massa específica é isolada por meio de aberturas paralela.

Nos gases de hidrogênio com baixo teor em deutério, as espécies iônicas presentes em maiores proporções são as H₂⁺, H₃⁺ e HD⁺.

A medida obtida no espectrômetro é proporcional, portanto à relação (HD⁺ + H₃⁺)/H₂⁺. Contudo, desde que a concentração de deutério seja baixa, a proporção H₃⁺/H₂⁺ será constante, mantendo-se constante as condições na fonte de ionização, o que possibilita a identificação do valor de H₃⁺.

O espectrômetro de massa modelo GD-150, utilizado

nas análises do hidrogênio gasoso, apresenta como emissor de eletrons, um filamento de tungstênio. Os ions produzidos na câmara de ionização passam por uma série de 6 aberturas, e como a voltagem de aceleração é variável, a energia e velocidade dos ions - também mudam. Ao entrarem no campo magnético, os ions dotados de diferentes energia e velocidade, seguem diferentes trajetórias - circulares, segundo a equação:

$$\frac{m}{e} = 4,82 \times 10^{-5} \cdot \frac{r^2 \cdot H^2}{V} \dots \dots \dots (1)$$

onde:

m/e = unidade de massa atômica do ion por carga elétrica.

r = raio da trajetória em cm.

H = intensidade do campo magnético em gauss

V = potencial de aceleração dos ions em eletron-volts

Durante a operação do sistema, o valor de H foi - mantido constante e V ajustado de tal modo, que os ions H_3^+ e HD^+ foram focalizados para caírem no coletor de ions de massa 3, enquanto que os ions H_2^+ caíam no coletor de ions de massa 2.

Esse equipamento, esquematizado na figura 6, conforme citação feita por KIRSHENBAUM (1951), foi projetado para rápidas análises de hidrogênio gasoso, com baixa concentração em HD^+ .

Os resultados da relação D/H de uma amostra foram obtidos no espectrômetro pelo emprego do método nulo e seus valores expressos em relação a uma amostra padrão, denominada SMOW (STANDARD MEAN OCEAN WATER):

$$\delta_D(\text{‰}) = \frac{(D/H)_a - (D/H)_{SMOW}}{(D/H)_{SMOW}} \cdot 10^3 \dots \dots (2)$$

onde:

$\delta_D(\text{‰})$ = desvio do valor de (D/H) da amostra em relação ao (D/H) do SMOW.

$(D/H)_a$ = razão deutério/hidrogênio da amostra

$(D/H)_{SMOW}$ = razão deutério/hidrogênio da amostra padrão

TABELA 1 - Formação de espécies iônicas para amostras de hidrogênio natural

Ion	Nº de massa	Intensidade	Dependência de pressão
H ⁺	1	fraca	$a_1P + b_1P^2$
H ₂ ⁺	2	muito forte	a_2P
D ⁺	2	muito fraca	$a_3P + b_3P^2$
H ₃ ⁺	3	fraca	b_4P^2
HD ⁺	3	fraca	a_5P
D ₂ ⁺	4	extremamente fraca	a_6P
H ₂ D ⁺	4	extremamente fraca	b_5P^2
HD ₂ ⁺	5	extremamente fraca	b_6P^2
D ₃ ⁺	6	extremamente fraca	b_7P^2

A amostra padrão, SMOW, foi proposta por GRAIG - (1961), a qual vem a ser o agrupamento, em iguais volumes, de amostras de águas coletadas nos oceanos Atlântico, Pacífico e in dico, e analisada para o valor da relação D/H. A concentração absoluta em deutério, segundo o citado autor, pode ser tomada como sendo 158 ± 2 ppm, correspondente a razão de 1 átomo de deutério para cada 6.328 átomos de hidrogênio.

3.2.7 - Fracionamento isotópico da água em um sistema de duas fases

3.2.7.1 - Considerações gerais sobre a Evaporação e Fracionamento isotópico

De acordo com LEMON (1956) o processo de evaporação da água de um solo, sem vegetação e com adequado suprimento de umidade, pode ser dividido em três estágios. O primeiro estágio depende, principalmente das condições atmosféricas presentes

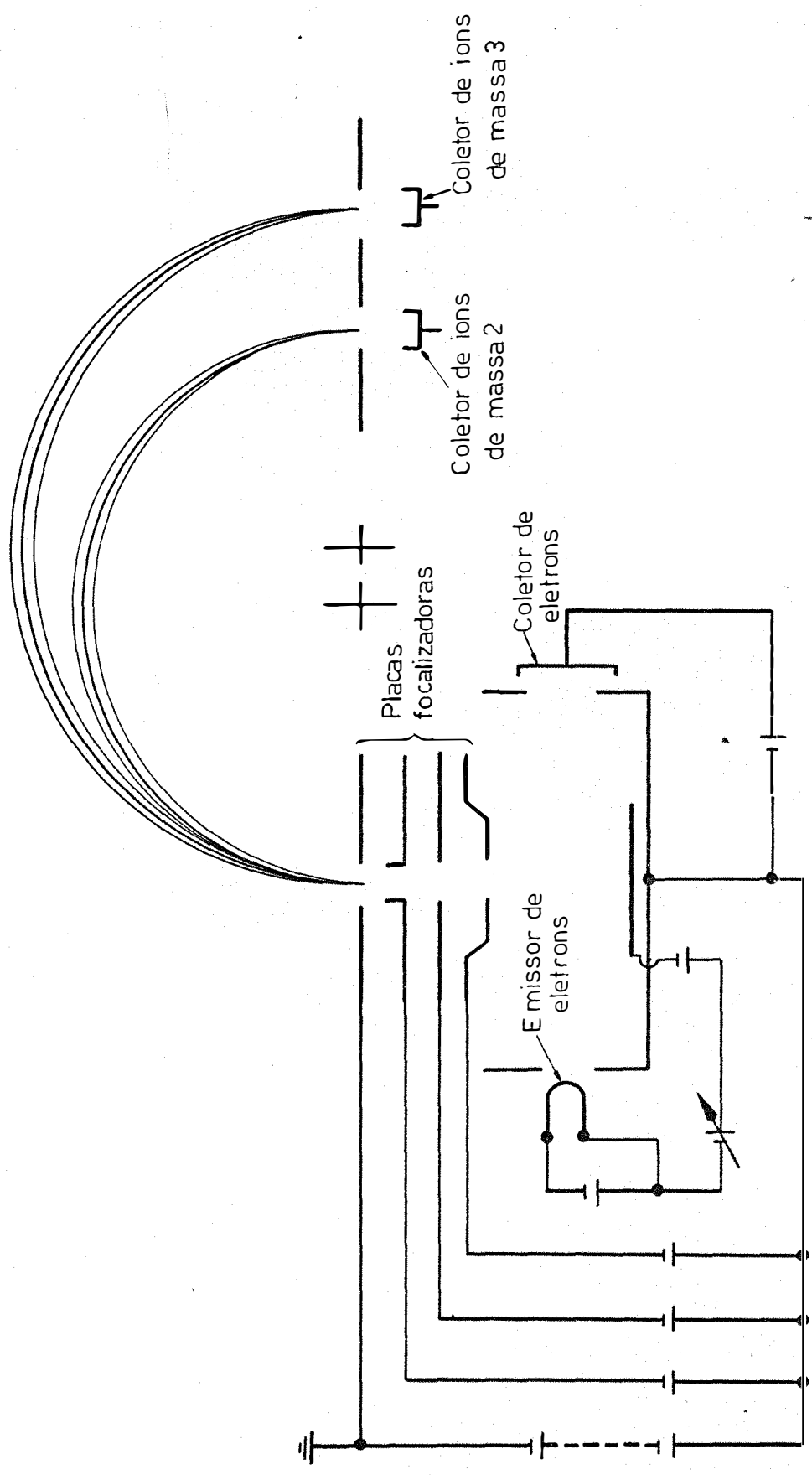


Fig. 6 - Esquema representativo do espectrômetro de massa, modelo GD -150

caracterizando-se por uma constante velocidade de evaporação. - Nesse estágio ocorre a máxima perda de água do solo e a evaporação é chamada de evaporação potencial. O segundo estágio inicia-se quando a velocidade de evaporação decresce, passando a ser - chamada de evaporação real. As condições que a determinam, con - forme conclusões de ZUR (1968) e REICHARDT (1968) entre outros, dependem fundamentalmente das características do próprio solo. No terceiro estágio, o solo já se apresenta muito seco, de tal - modo que a perda de água praticamente cessa.

A perda de água do solo em qualquer dos três está - gios, definidos para o processo de evaporação, ocorre na forma - de vapor, constituindo-se num sistema de duas fases. Sendo a água do solo formada por diferentes espécies moleculares, que se volatilizam a diferentes tensões de vapor, as proporções entre as mesmas devem variar durante o processo de evaporação.

ELLIS e BENNETTI (1953) estudaram o processo de distilação, aplicado a uma solução química de dois componentes - que se volatilizam a diferentes tensões de vapor. Demonstraram que por ocasião do processo, a concentração do componente menos volátil aumenta na solução remanescente de acôrdo com a equação da "distilação de Rayleigh".

Semelhante estudo foi conduzido por DANSGAARD - (1961) para o processo de evaporação da água de uma superfície livre. O autor avaliou a troca e enriquecimento em isótopos pesa - dos no referido processo, admitindo-se condições ideais. No de - desenvolvimento da equação teórica para o caso, utilizou-se dos se - guintes símbolos :

$\alpha_D = P_{H_2O}^{16}/P_{HDO}^{16}$, fator de fracionamento para o deutério.

$\alpha_{18} = P_{H_2O}^{16}/P_{H_2O}^{18}$, fator de fracionamento para o oxigênio-18.

q_0 = quantidade total do material, em gramas,

q = quantidade do material na fase líquida.

u = peso molecular dos isótopos pesados em relação ao peso da espécie molecular do tipo H_2O (para $\text{HDO} = 19/18$ e para $\text{H}_2\text{O}^{18} = 20/18$).

A_w e A_v = quantidades em gramas do isótopo pesado na fase líquida e gasosa, respectivamente.

a_w = teor inicial de isótopo pesado (em ppm), na fase líquida.

aw = teor de isótopo pesado do líquido em um estágio arbitrário do processo.

$a'w$ e $a'v$ = teor de isótopo pesado resultante de uma condensação ou evaporação infinitesimal de uma quantidade de líquido e vapor, respectivamente, em um estágio arbitrário do processo.

Em um estágio arbitrário do processo de evaporação:

$$A_w = u \cdot q \cdot a_w \cdot 10^{-6} \text{ gramas} \dots\dots\dots (3)$$

Uma infinitesimal evaporação e remoção do vapor mudará esta quantidade [derivada da equação (3)] :

$$dA_w = u (q \cdot da_w + a_w \cdot dq) \cdot 10^{-6};$$

enquanto que a mudança de A_v será:

$$dA_v = u (a'v) dq \cdot 10^{-6} \dots\dots\dots (4)$$

O valor de dA_v será igual a $-dA_w$ e admitindo-se uma solução ideal tem-se que:

$$a_v' = \frac{a_w}{\alpha} \dots\dots\dots (5)$$

Igualando-se os valores das expressões (3) e (4)

obtem-se:

$$-dA_w = dA_v$$

$$- [u (q \cdot da_w + a_w \cdot dq)] \cdot 10^{-6} = - u \cdot a'v \cdot dq \cdot 10^{-6}$$

Desenvolvendo-se:

$$q \cdot da_w + a_w \cdot dq = a'v \cdot dq \dots\dots\dots (6)$$

Substituindo-se em (6), o valor de $a'v$ por a_w/α dado na expressão (5):

$$\begin{aligned} q \cdot da_w + a_w dq &= -\frac{a_w}{\alpha} \cdot dq \\ q \cdot da_w &= -\frac{a_w \cdot dq}{\alpha} - a_w \cdot dq \\ q \cdot da_w &= a_w \cdot dq \left(-\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \\ \frac{da_w}{a_w} &= -\frac{dq}{q} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

Integrando-se a equação (7) para os limites de a_w^0 a a_w , q_0 a q tem-se:

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

Resolvendo-se a integral:

$$\begin{aligned} L a_w - L a_w^0 &= (1/\alpha - 1) [L q - L q_0] \\ L \frac{a_w}{a_w^0} &= (1/\alpha - 1) L \frac{q}{q_0} \\ \frac{a_w}{a_w^0} &= (q/q_0)^{1/\alpha - 1} \end{aligned}$$

Chamando-se de F_w a razão (q/q_0) tem-se a expressão:

$$a_w = a_w^0 \cdot F_w^{1/\alpha - 1} \dots \dots \dots (8)$$

A expressão (8) vem a ser a equação da "distilação de Rayleigh", deduzida para o processo descrito, e que permite conhecer o fracionamento isotópico do líquido.

KUNZE e KIRKHAN (1965) demonstraram teoricamente que o processo de troca e enriquecimento em HDO, durante o fenômeno da transpiração em folhas de planta é também descrito pela mesma expressão.

Deu-se ênfase ao trabalho desenvolvido por DANSGAARD (1961), por ter maior semelhança com a natureza do presen-

te ensaio. Cabe observar, que em certos casos é necessário levar em consideração as trocas isotópicas entre o vapor da água do ar e a água do recipiente em estudo. Nesse caso, um equacionamento mais complexo do processo deverá ser considerado, conforme as observações feitas por ERICKSSON (1965). No entanto, como primeira aproximação, considerou-se apenas o fracionamento isotópico - que ocorre numa evaporação simples, de acordo com o proposto por DANSGAARD (1961).

3.2.7.2 - Observação do fracionamento isotópico da água do solo em colunas expostas a evaporação

Com a finalidade de se estudar a variação da relação D/H na água do solo, durante o processo de evaporação, empregou-se 18 colunas de solo, preparadas de acordo com o item 3.2.1, utilizando-se apenas do solo arenoso.

A seleção das mesmas baseou-se também no valor da massa específica aparente, que no caso variou de $1,56 \text{ g/cm}^3$ a $1,62 \text{ g/cm}^3$ com um valor médio de $1,58 \text{ g/cm}^3$.

Distribuiu-se as colunas selecionadas, em duas repetições, denominadas de séries A e B, e constituídas por 9 colunas cada uma. As mesmas foram então expostas ao processo de evaporação, sob as condições naturais reinantes no laboratório, durante o período do ensaio.

Periódicamente, retirava-se amostra de solo de uma coluna de cada série, procedendo-se a extração da água remanescente e análise da relação D/H, segundo a metodologia já apresentada. Após a retirada da amostra de solo, a respectiva coluna de cada série foi inutilizada, sendo as amostragens posteriores, feitas nas colunas restantes. Essas análises estenderam-se por um período de 28 dias, após o qual, observou-se, que praticamente toda água existente na camada superficial, de cerca de 3,5 cm

de profundidade, havia sido evaporada.

Determinou-se também, a variação da umidade na camada de solo observada, através do método gravimétrico, bem como a variação da evaporação, calculada em função da densidade aparente média das colunas.

Nos cálculos dos resultados teóricos, para as condições do presente ensaio, empregou-se a equação (8) deduzida em função do desvio $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$.

Repetindo-se a equação (8) tem-se :

$$a_w = a_w^0 \cdot F_w^{1/\alpha} - 1$$

Em um tempo t arbitrário e $t = 0$, durante o processo de evaporação, são válidas as expressões (9) e (10), respectivamente:

$$\delta_D^{\circ}/\text{oo} = \frac{a_w - a_{w\text{SMOW}}}{a_{w\text{SMOW}}} \cdot 10^3 \dots\dots\dots (9)$$

$$\delta_{D_0}^{\circ}/\text{oo} = \frac{a_w^0 - a_{w\text{SMOW}}}{a_{w\text{SMOW}}} \cdot 10^3 \dots\dots\dots (10)$$

onde:

$\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ = desvio do valor de D/H da amostra em relação ao padrão, num tempo t arbitrário

$\delta_{D_0}^{\circ}/\text{oo}$ = desvio do valor de D/H da amostra em relação ao padrão, num tempo $t = 0$

a_w = teor em deutério na água do solo (em ppm), em um estágio arbitrário do processo de evaporação

a_w^0 = teor em deutério na água do solo (em ppm) em um tempo $t = 0$

$a_{w\text{SMOW}}$ = teor em deutério na amostra padrão.

Desenvolvendo-se as expressões (9) e (10) encontram-se respectivamente :

$$a_w = \left[\frac{\delta_D^{\circ}/\infty}{10^3} + 1 \right] \cdot a_{wSMOW} \dots \dots \dots (11)$$

$$a_w^o = \left[\frac{\delta_{D_o}^{\circ}/\infty}{10^3} + 1 \right] \cdot a_{wSMOW} \dots \dots \dots (12)$$

Substituindo-se na equação (8), os valores de a_w e a_w^o , dados pelas equações (11) e (12), respectivamente, tem-se:

$$\left[\frac{\delta_D^{\circ}/\infty}{10^3} + 1 \right] \cdot a_{wSMOW} = \left[\frac{\delta_{D_o}^{\circ}/\infty}{10^3} + 1 \right] \cdot a_{wSMOW} \cdot F_w^{1/\alpha} - 1$$

Desenvolvendo-se e isolando-se o valor de δ_D°/∞ obtém-se a equação (13), que foi utilizada nos cálculos dos resultados teóricos:

$$\delta_D^{\circ}/\infty = F_w^{1/\alpha} - 1 \cdot \left[\delta_{D_o}^{\circ}/\infty + 10^3 \right] \cdot 10^{-3} \dots (13)$$

4 - RESULTADOS OBTIDOS

4.1 - Resultados obtidos no estudo do método utilizado na extração da água do solo

No Quadro I estão apresentados os resultados de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$, obtidos na análise da água extraída de 7 colunas preparadas com o solo arenoso. As primeira e segunda repetições são referentes as análises de dois capilares, preparados de uma mesma porção de água extraída de cada coluna. De modo semelhante, - procedeu-se na extração e análise da água de 4 colunas preparadas com o solo argiloso, cujos valores obtidos para $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$, estão indicados no Quadro II.

O erro padrão calculado para os valores médios indicados no Quadro I foi de $1,05^{\circ}/\text{oo}$, com um coeficiente de variação igual a $2,29^{\circ}/\text{o}$. A água empregada na saturação das 7 colunas utilizadas, apresentou um valor médio para $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ de -

- 43,7 ‰, resultante da análise de 3 amostragens e 2 repetições.

QUADRO I - Valores de δ_D ‰ para a água extraída de colunas preparadas com o solo arenoso

Colunas	1ª repetição δ_D ‰	2ª repetição δ_D ‰	Valor Médio δ_D ‰
1	- 48,1	- 46,3	- 47,2
2	- 47,6	- 45,7	- 46,6
3	- 45,1	- 45,2	- 45,1
4	- 48,2	- 45,4	- 46,8
5	- 44,7	- 45,1	- 44,9
6	- 45,3	- 45,1	- 45,2
7	- 44,9	- 44,4	- 44,6

Na análise dos valores médios mostrados no Quadro II, encontrou-se um erro padrão de 1,32 ‰ e um coeficiente de variação de 2,44 ‰. O valor médio de δ_D ‰ para a água aplicada na saturação das 4 colunas utilizadas foi de - 51,8 ‰, resultante de 2 amostragens e 2 repetições.

QUADRO II - Valores de δ_D ‰ para a água extraída de colunas preparadas com o solo argiloso

Colunas	1ª repetição δ_D ‰	2ª repetição δ_D ‰	Valor Médio δ_D ‰
1	- 54,4	- 53,3	- 53,8
2	- 54,9	- 54,7	- 54,8
3	- 55,4	- 55,2	- 55,3
4	- 53,0	- 52,0	- 52,5

Os resultados de δ_D ‰, observados em função do tempo de condensação da água na amostra de solo, durante a operação do sistema de extração, estão apresentados no Quadro III. O

valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ da água empregada na saturação da coluna de solo arenoso, utilizada nesta observação, foi de $-43,1^{\circ}/\text{oo}$, referente a média de 2 amostragens e 2 repetições.

QUADRO III - Valores de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ em função do tempo de condensação da água na amostra de solo

Tempo (minutos)	1ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	2ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	Valor Médio $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$
5	- 44,6	- 42,9	- 43,7
10	- 42,9	- 45,2	- 43,4
15	- 41,2	- 41,7	- 41,4
20	- 44,2	- 44,4	- 44,3

No Quadro IV estão apresentados os resultados de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$, em função da variação do intervalo de tempo empregado - entre o início da fusão da água extraída e sua remoção do sistema de extração, para posterior preparo dos capilares. Esse teste foi feito utilizando-se da água em seu estado natural, em lugar de amostras de solo retiradas de colunas de solo.

QUADRO IV - Valores de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ em função da variação do intervalo de tempo decorrido entre o início da fusão da água extraída e sua remoção do sistema de extração

Tempo (minutos)	1ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	2ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	Valor Médio $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$
10	- 54,8	- 53,3	- 54,0
20	- 54,1	- 54,0	- 54,0
30	- 51,1	- 52,1	- 51,6
40	- 54,5	- 53,0	- 53,7
50	- 52,7	- 51,9	- 52,3
Água empregada	- 52,0	- 51,6	- 51,8

Os resultados apresentados no Quadro V mostram os

valores de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$, influenciados pelo reestabelecimento do equilíbrio de pressão entre o interior e exterior do sistema de extração, antes da remoção da água extraída. Esse teste, como o anterior, foi feito empregando-se a água em seu estado natural.

QUADRO V - Valores de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ influenciados pelo reestabelecimento do equilíbrio de pressão entre o interior e exterior do sistema de extração, antes de remover-se a água obtida

Equilíbrio de pressão	1ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	2ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	Valor Médio $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$
Com	- 53,6	- 53,5	- 53,5
	- 53,4	- 53,9	- 53,6

Sem	- 48,9	- 48,7	- 48,8
	- 48,9	- 49,7	- 49,2

Água empregada	- 52,0	- 52,0	- 52,0

4.2 - Resultados obtidos no estudo do fracionamento isotópico da água durante o processo de evaporação, em colunas preparadas com solo arenoso

No Quadro VI são apresentados os resultados da variação do valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ da água remanescente, para as colunas da série A em função do tempo de evaporação e, no Quadro VII aqueles obtidos para as colunas da série B.

Os valores médios de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ apresentados nos Quadros VI e VII estão representados graficamente nas figuras 7 e 8, respectivamente e, na figura 9, a variação média de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$, entre as duas séries de colunas.

Os dados relativos a variação da umidade e evaporação da água para a camada de solo observada (3,5 cm de profundidade), estão contidos nos Quadros VIII e IX, respectivamente. Na forma de gráfico, esses valores são apresentados nas figuras

9 e 10 para as colunas da série A, nas de números 11 e 12 para aquelas da série B, e representando a média entre as duas séries de colunas, as figuras 13 e 14.

QUADRO VI - Variação do valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ da água remanescente em função do tempo de evaporação, para as colunas da série A

Tempo (dias)	1ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	2ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	Valor Médio $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$
0	- 52,6	- 52,8	- 52,7
3	- 40,8	- 41,9	- 41,3
7	- 39,9	- 39,2	- 39,5
10	- 36,6	- 35,6	- 36,1
14	- 33,9	- 34,5	- 34,2
21	- 27,7	- 26,2	- 26,9
24	- 16,8	- 18,1	- 17,4
28	- 21,2	- 23,2	- 22,2

QUADRO VII - Variação do valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ da água remanescente em função do tempo de evaporação, para as colunas da série B

Tempo (dias)	1ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	2ª repetição $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$	Valor Médio $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$
0	- 53,3	- 52,4	- 52,8
3	- 39,9	- 39,9	- 39,9
7	- 41,4	- 43,0	- 42,2
10	- 35,4	- 35,6	- 35,5
14	- 31,6	- 32,6	- 32,1
21	- 28,9	- 29,3	- 29,1
24	- 21,2	- 21,3	- 21,2
28	- 23,1	- 22,0	- 22,5

QUADRO VIII - Variação da umidade nas colunas de solo preparadas com o solo arenoso , em função do tempo

Tempo (dias)	Umidade (gramas de H ₂ O/ cm ³ de solo)		
	Série A	Série B	Valor Médio
0	0,373	0,372	0,372
3	0,307	0,297	0,302
7	0,232	0,245	0,238
10	0,195	0,183	0,189
14	0,159	0,155	0,157
17	0,124	0,092	0,108
21	0,056	0,060	0,058
24	0,036	0,049	0,042
28	0,038	0,052	0,044

QUADRO IX - Evaporação acumulada, observada para as colunas de solo em função do tempo

Tempo (dias)	Evaporação acumulada (milímetros de água)		
	Série A	Série B	Valor Médio
0	0,00	0,00	0,00
3	2,31	2,63	2,47
7	4,93	4,45	4,69
10	6,23	6,62	6,42
14	7,49	7,60	7,54
17	8,71	9,80	9,25
21	11,09	10,92	11,00
24	11,79	11,31	11,55
28	11,72	11,20	11,46

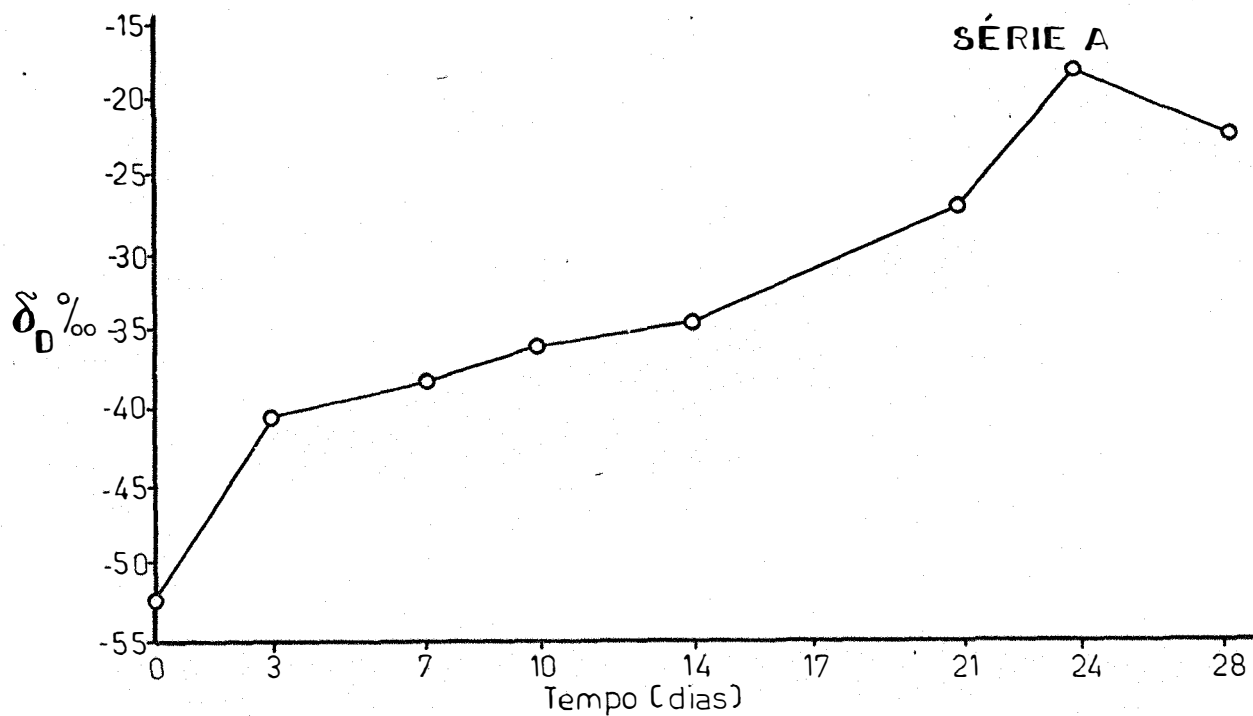


Fig. 7 - Variação do valor de $\delta_D \text{‰}$, obtidos para a água extraída de uma camada superficial de solo de 3,5 cm (solo arenoso), nas colunas da série A, em função do tempo

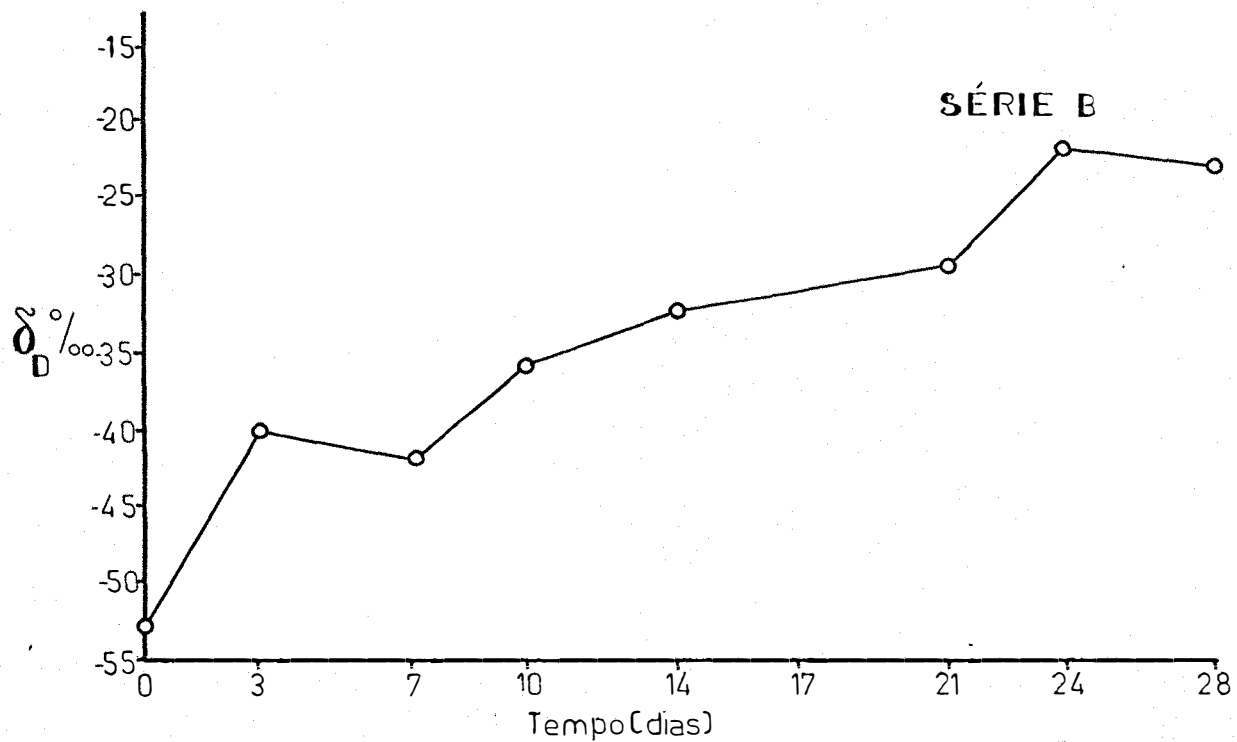


Fig. 8 - Variação do valor de $\delta_D \text{‰}$, obtidos para a água extraída de uma camada superficial de solo de 3,5 cm (solo arenoso), nas colunas da série B, em função do tempo

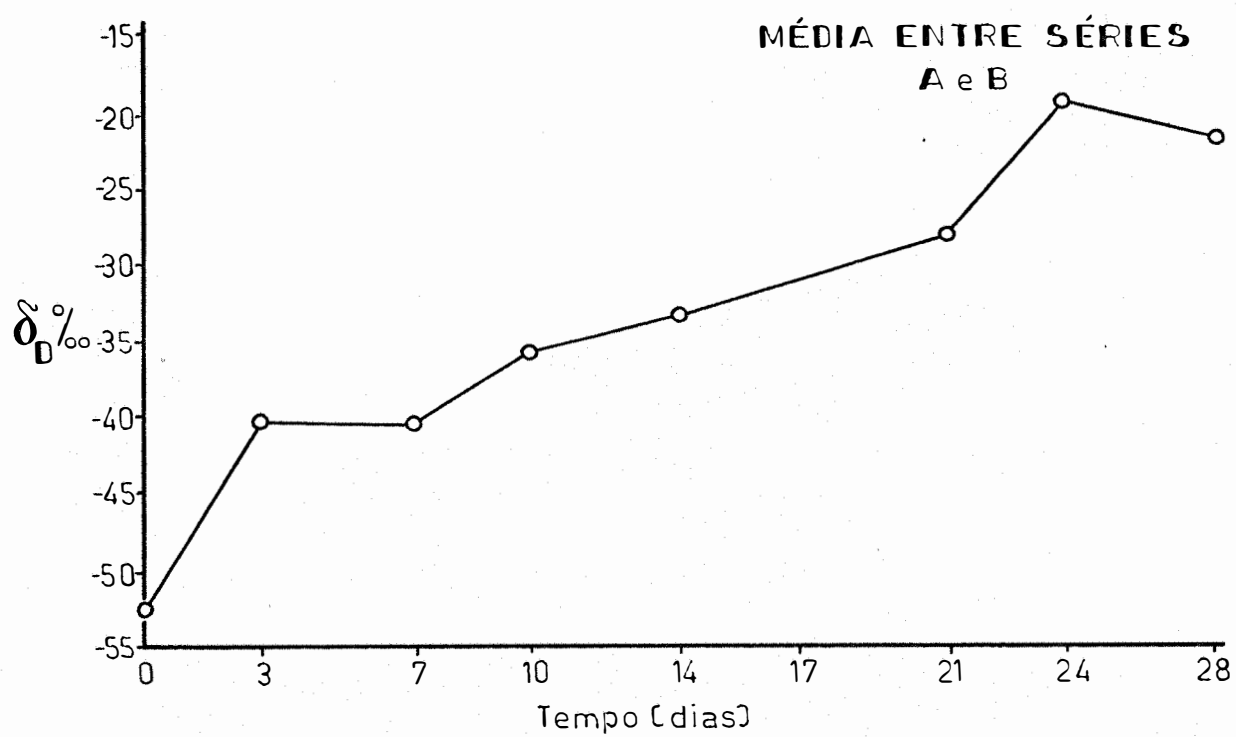


Fig.9 - Variação do valor médio de δ_D ‰, em função do tempo
(média entre valores das séries A e B)

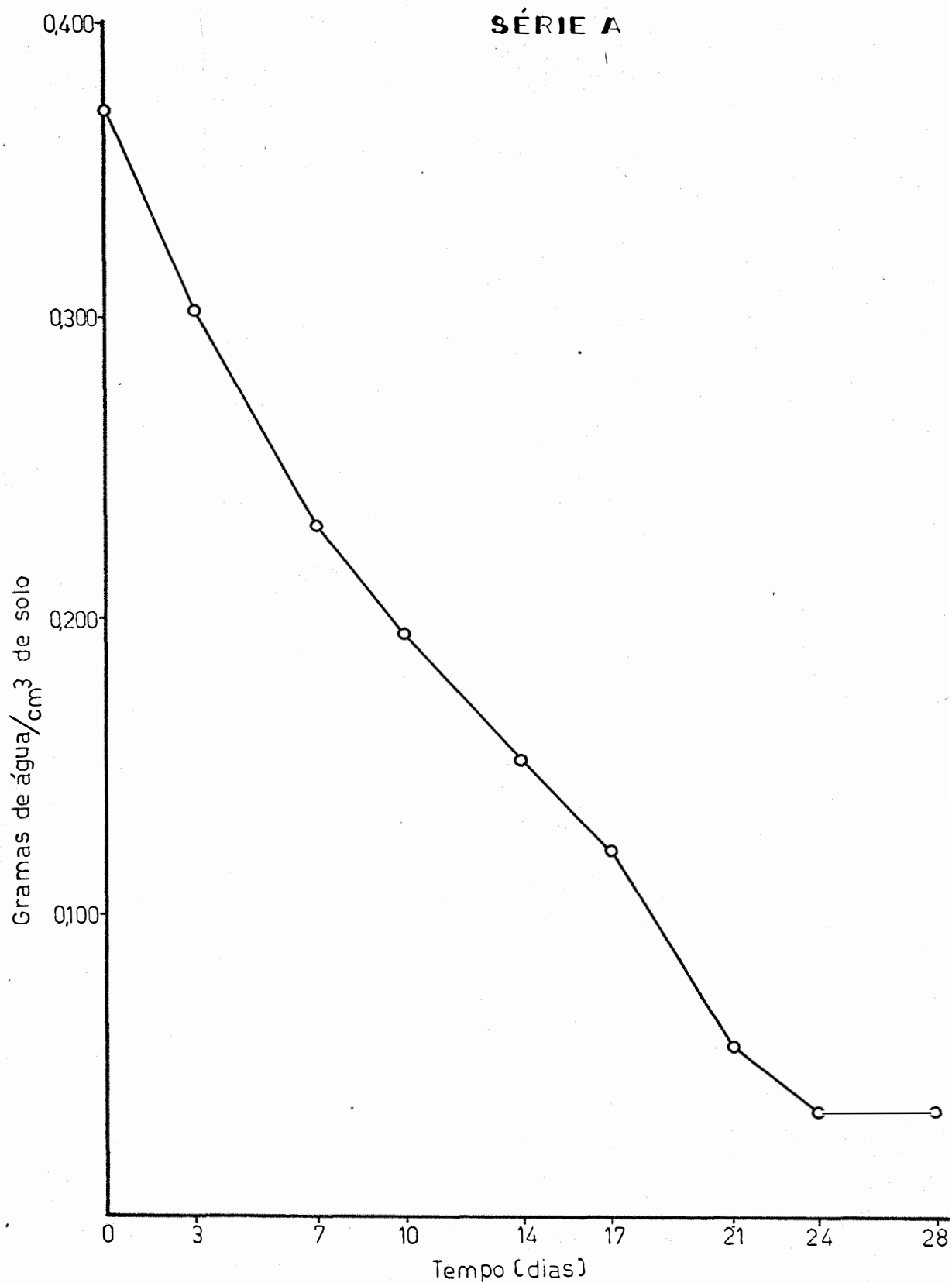


Fig. 10 - Variação da umidade do solo na camada superficial de 3,5cm (solo arenoso), para as colunas da série A, em função do tempo

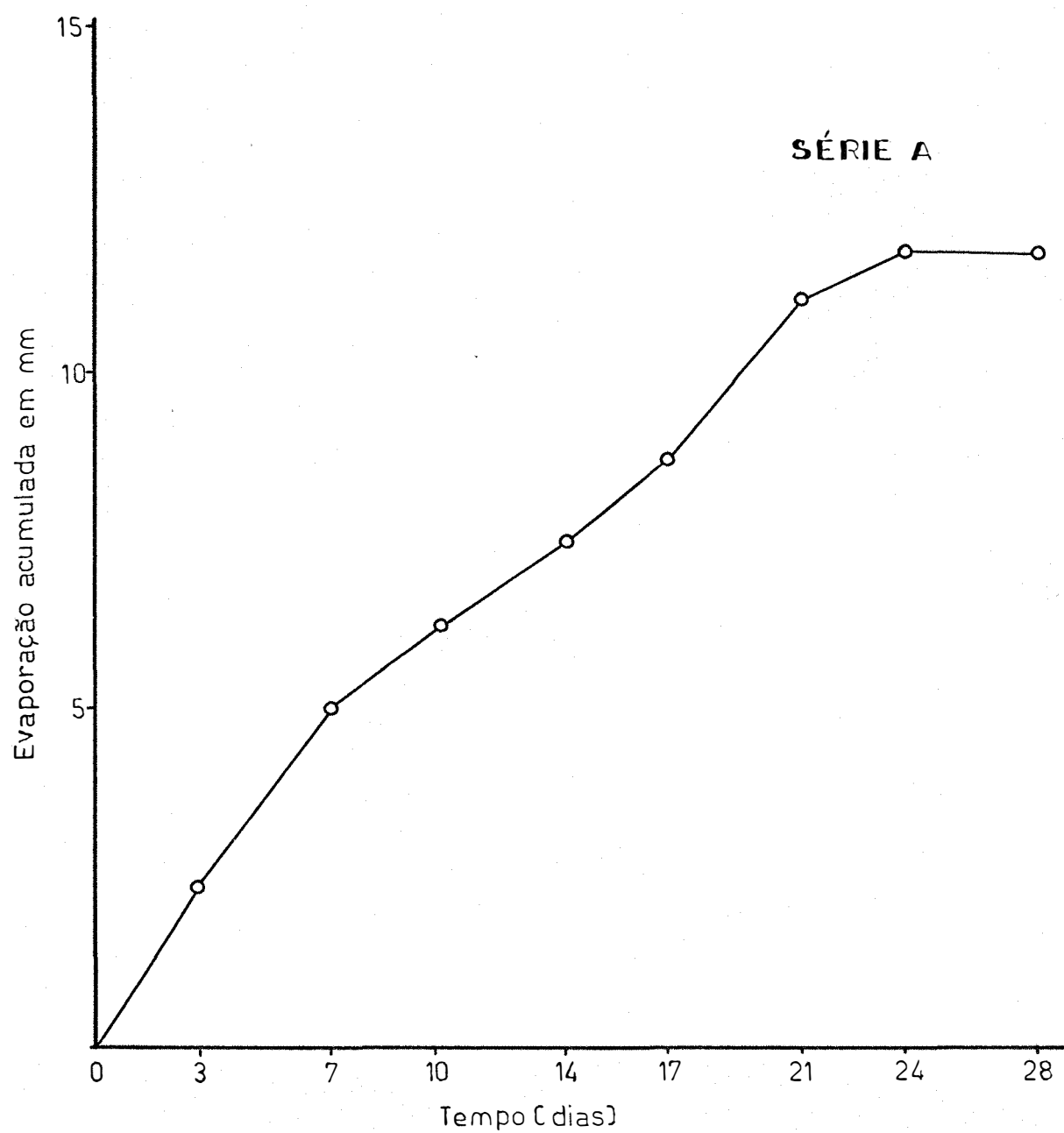


Fig. 11- Evaporação acumulada, observada para a camada superficial de solo de 3,5cm (solo arenoso), nas colunas da série A, em função do tempo

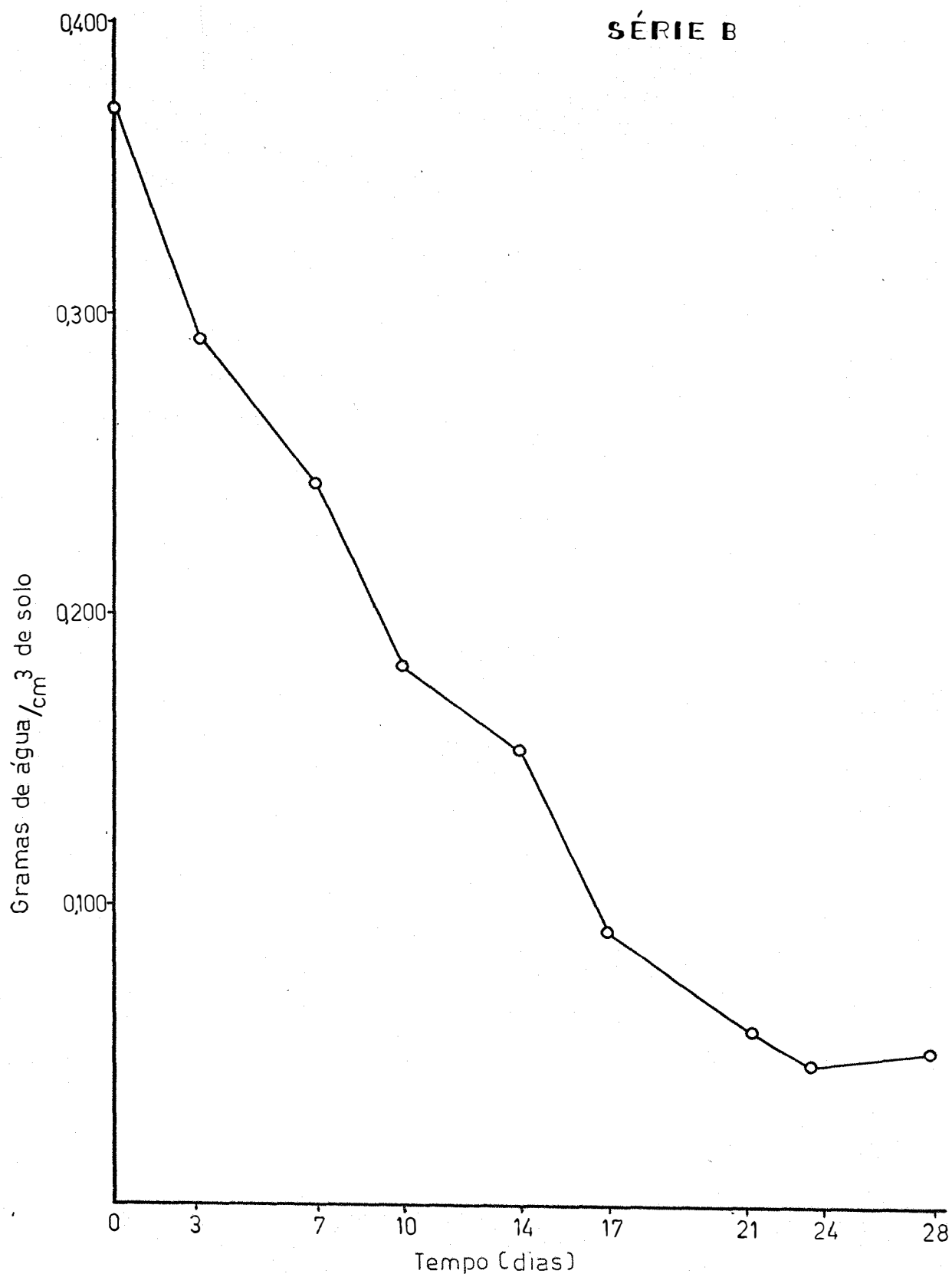


Fig. 12 - Variação da umidade do solo na camada superficial de 3,5 cm (solo arenoso), para as colunas da série B, em função do tempo

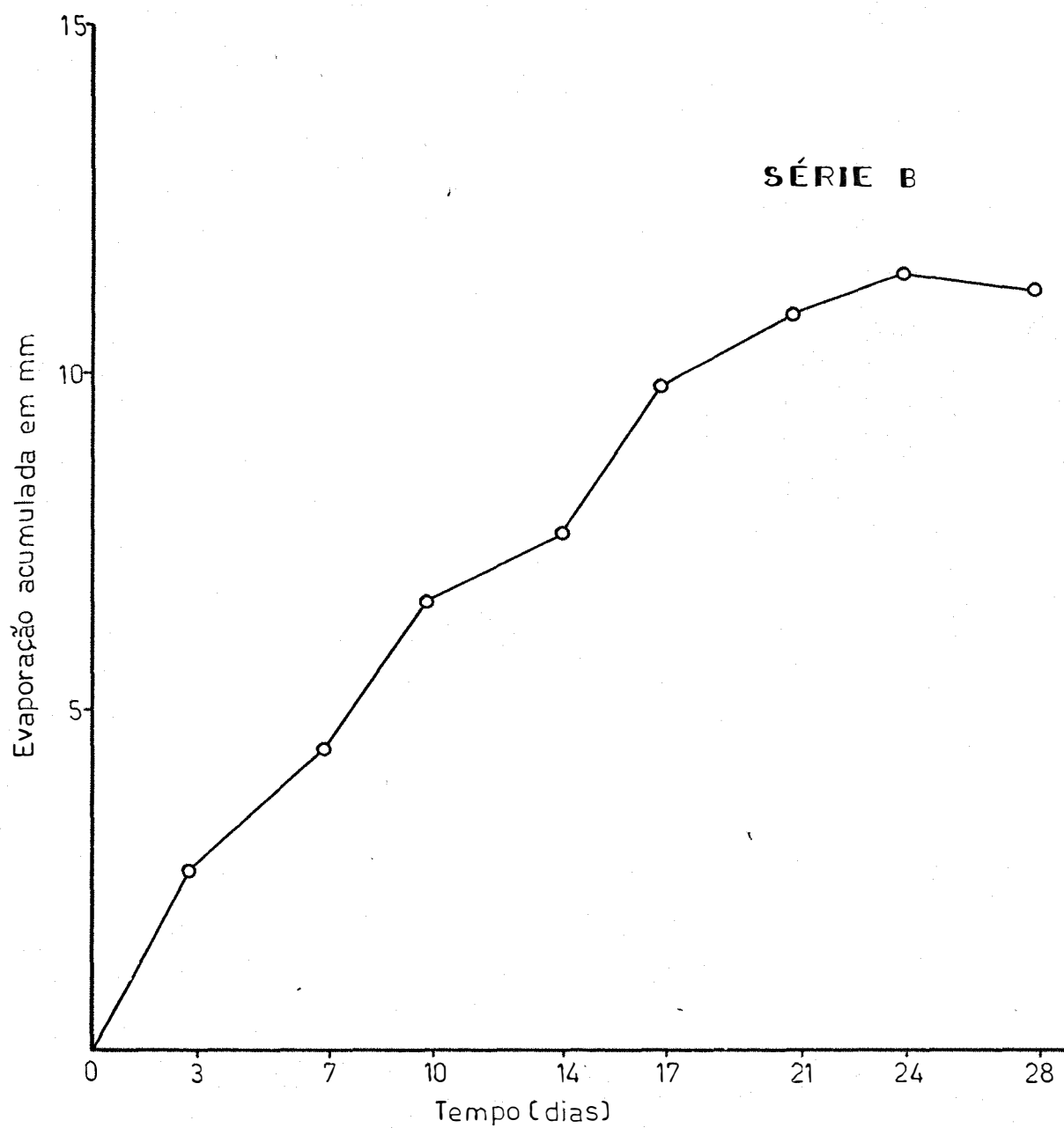


Fig. 13- Evaporação acumulada, observada para a camada superficial de solo de 3,5cm (solo arenoso), nas colunas da série B, em função do tempo

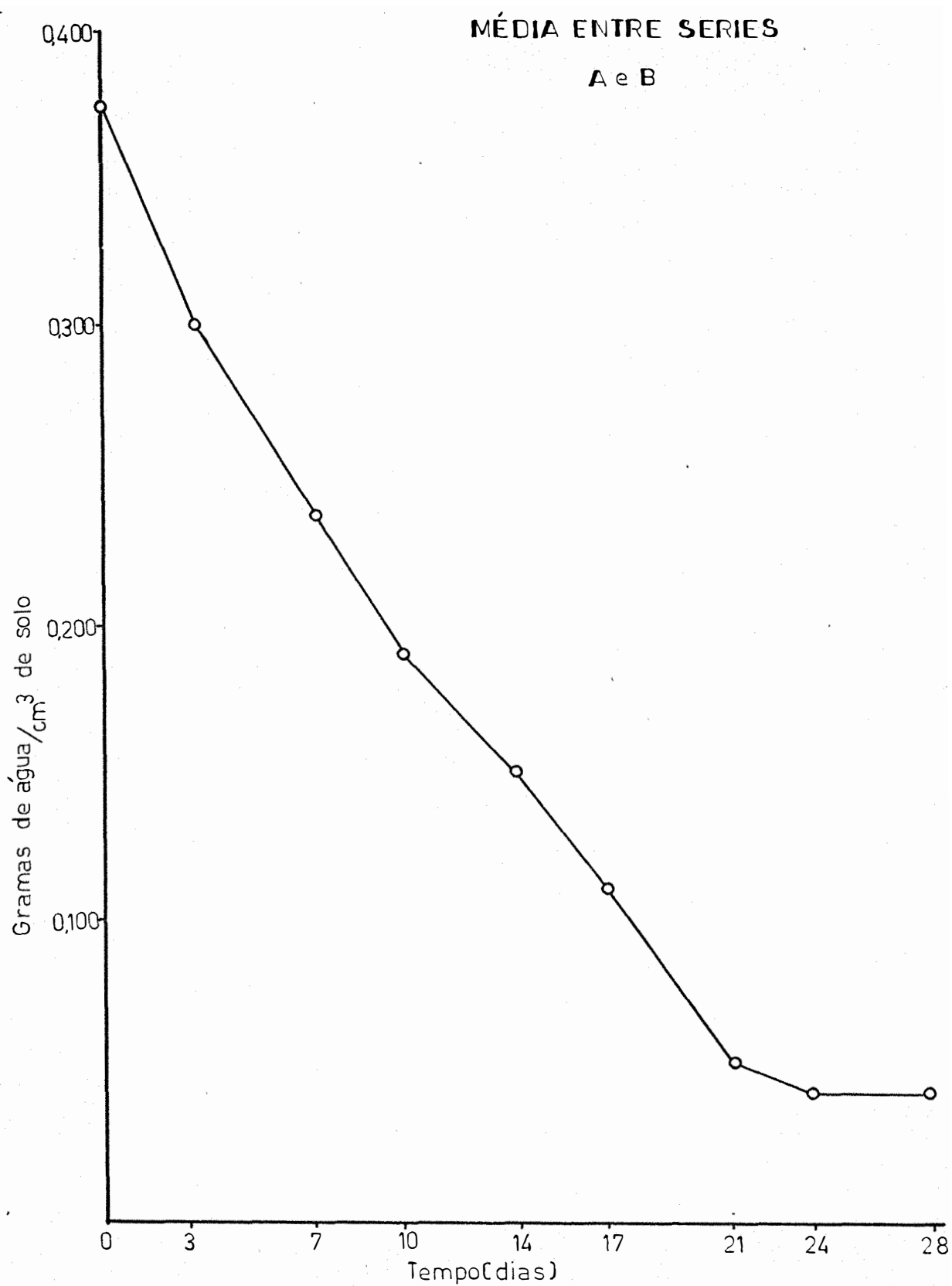


Fig.14-Variação média da umidade de solo na camada superficial de 3,5cm (solo arenoso), obtida pela média entre os valores observados para as séries **A** e **B**, em função do tempo

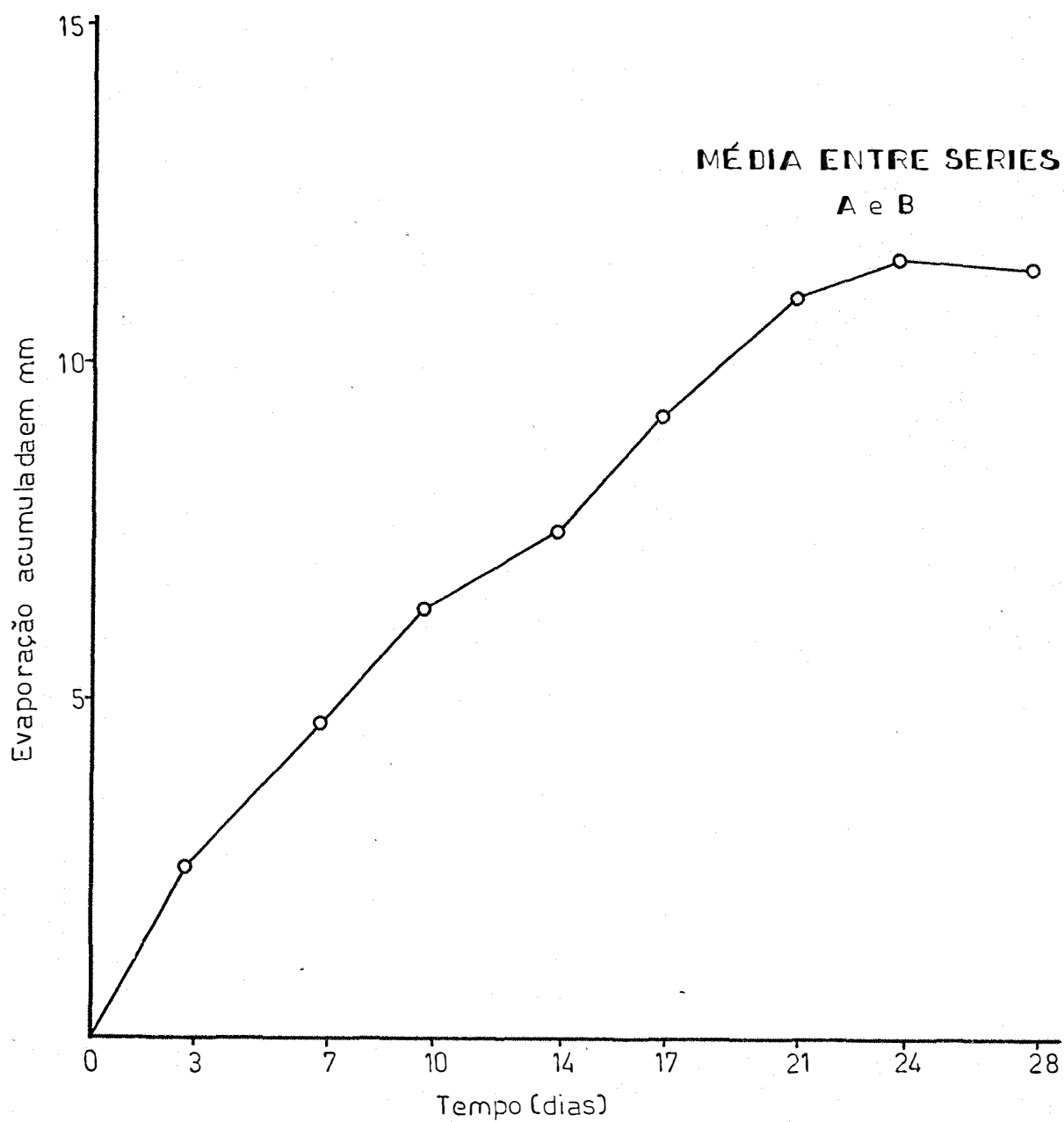


Fig.15 - Evaporação acumulada média, observada para a camada superficial de solo de 3,5 cm (solo arenoso), obtida pela média entre os valores apresentados para as séries A e B, em função do tempo.

No cálculo da curva teórica do fracionamento isotópico da água, durante o processo de evaporação, empregou-se a equação (13). Os dados necessários para seu traçado e correlação com os resultados reais de $\delta_D^0/1000$ obtidos no estudo do processo, estão organizados nas tabelas 2, 3 e 4.

Repetindo-se a equação (13) tem-se que:

$$\delta_D^0/1000 = F_w^{1/\alpha - 1} \cdot [\delta_{D_0}^0/1000 + 10^3] - 10^3$$

Chamando-se de X o valor de $F_w^{1/\alpha - 1}$, como $F_w = q/q_0$, obtém-se a seguinte expressão:

$$X = (q/q_0)^{1/\alpha - 1} \dots\dots\dots (14)$$

Aplicando-se logarítimo natural a expressão (14), encontra-se:

$$L(X) = (1/\alpha - 1) \cdot L(q/q_0) \dots\dots\dots (15)$$

O valor de α , para as condições do presente ensaio (temperatura média de 25°C) é igual a 1,075, obtido pela interpolação dos dados apresentados por UREY e WAHL para a água, durante o processo da "distilação de Rayleigh" e tabulados por KIRSHENBAUM (1951). Introduzindo-se esse valor na expressão (15) tem-se a igualdade (16), através da qual obteve-se os valores de $F_w^{1/\alpha - 1}$, durante o processo de evaporação:

$$L(X) = (-0,070) \cdot L(q/q_0) \dots\dots\dots (16)$$

Os símbolos q_0 e q , que aparecem na equação (16), indicam a quantidade de água, em gramas/cm³ de solo, existente na camada de solo observada, no tempo $t = 0$ e num tempo t qualquer, durante o processo de evaporação, respectivamente. Ambos foram calculados em função da densidade aparente média das colunas e da umidade, determinada pelo método gravimétrico.

Na figura 16 vê-se a curva da "distilação de Rayleigh" obtida em função dos valores médios, apresentados na tabela 4.

TABELA 2 - Dados necessários no cálculo da curva teórica e curva real do fracionamento isotópico da água, durante o processo de evaporação (colunas de solo da série A)

T (1)	q (2)	q/q ₀	L(q/q ₀)	L(X)	X	$\delta_D^{0/00}$ teórico	$\delta_D^{0/00}$ real
0	0,373	1,000	0,00000	0,00000	1,000	- 52,7	- 52,7
3	0,307	0,823	-0,19479	0,01363	1,014	- 39,5	- 41,3
7	0,232	0,622	-0,47481	0,03323	1,034	- 20,5	- 39,5
10	0,195	0,522	-0,65008	0,04550	1,047	- 8,2	- 36,1
14	0,159	0,426	-0,85331	0,05973	1,062	+ 6,0	- 34,2
17	0,124	0,332	-1,10262	0,07183	1,074	+ 17,4	-
21	0,056	0,150	-1,89711	0,13279	1,142	+ 81,8	- 26,9
24	0,036	0,096	-2,34340	0,16403	1,178	+111,6	- 17,4
28	0,038	0,101	-2,29263	0,16048	1,174	+111,2	- 22,2

(1) T = tempo em dias

(2) q = gramas de H₂O/cm³ de solo

TABELA 3 - Dados necessários no cálculo da curva teórica e curva real do fracionamento isotópico da água, durante o processo de evaporação (colunas de solo da série B)

T (1)	q (2)	q/q ₀	L(q/q ₀)	L(X)	X	$\delta_D^{0/00}$ teórico	$\delta_D^{0/00}$ real
0	0,372	1,000	0,00000	0,00000	1,000	- 52,8	- 52,8
3	0,297	0,798	-0,22564	0,01579	1,016	- 37,7	- 39,9
7	0,245	0,658	-0,41855	0,02929	1,030	- 24,4	- 42,2
10	0,183	0,491	-0,71131	0,04979	1,051	- 4,5	- 35,5
14	0,155	0,416	-0,87707	0,06139	1,063	+ 6,8	- 32,1
17	0,092	0,247	-1,39836	0,09788	1,103	+ 44,7	-
21	0,060	0,161	-1,82635	0,12784	1,136	+ 76,0	- 29,1
24	0,049	0,131	-2,03255	0,14227	1,153	+ 92,1	- 21,2
28	0,052	0,139	-1,97328	0,13812	1,148	+ 87,4	- 22,5

(1) T = tempo em dias

(2) q = gramas de H₂O/cm³ de solo

As curvas teóricas e reais encontram-se, comparativamente, nas figuras 17, 18 e 19, as quais foram obtidas em função dos dados apresentados nas tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

TABELA 4 - Valores médios calculados em função dos dados apresentados para as colunas de solo das séries A e B, contidos nas tabelas 2 e 3

T (1)	q/q_0 (2)	$\delta_D^{\circ}/\text{‰}$ teórico	$\delta_D^{\circ}/\text{‰}$ real
0	1,000	- 52,7	- 52,7
3	0,809	- 38,6	- 40,6
7	0,638	- 22,4	- 40,8
10	0,506	- 6,2	- 35,8
14	0,420	+ 6,4	- 33,1
17	0,289	+ 31,0	-
21	0,155	+ 78,9	- 28,0
24	0,112	+ 101,8	- 19,3
28	0,118	+ 99,3	- 22,3

(1) T = tempo em dias

(2) q = gramas de H_2O/cm^3 de solo

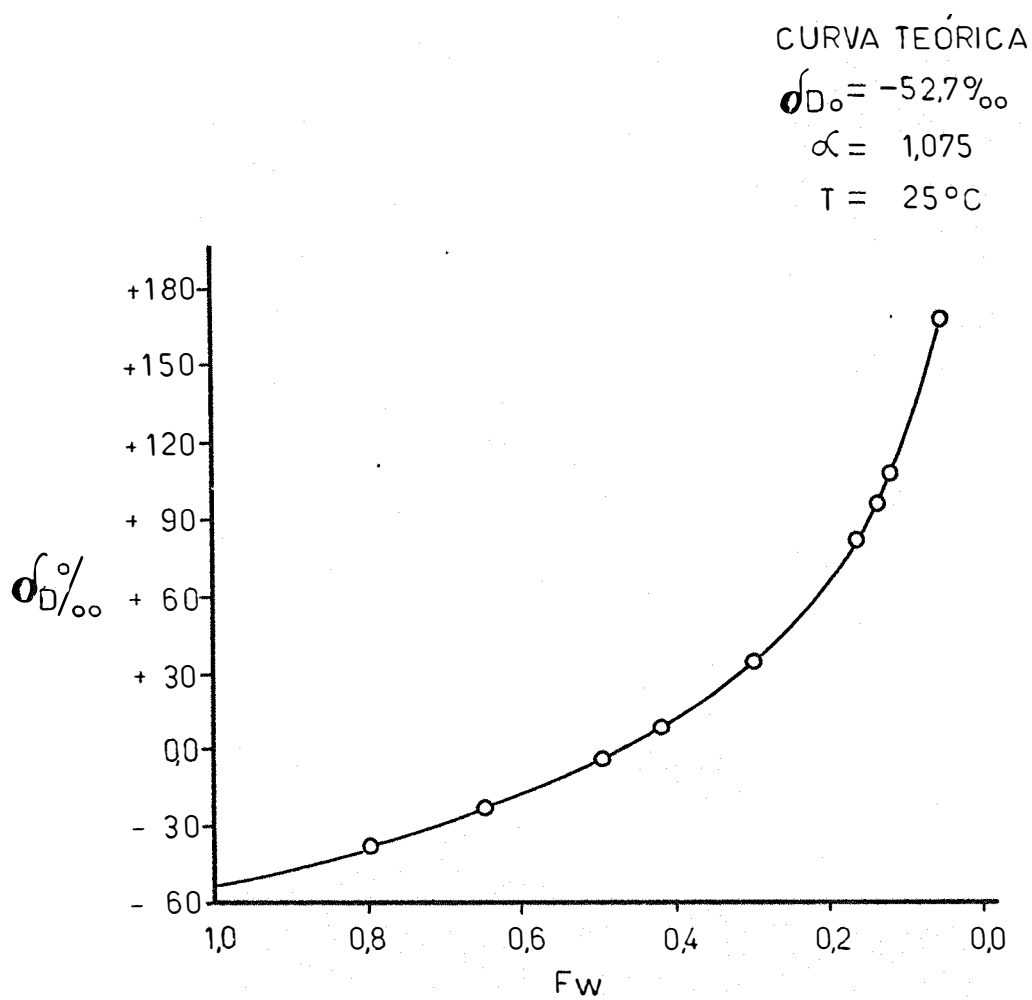


Fig. 16- Curva da "DESTILAÇÃO DE RAYLEIGH" calculada para as condições médias do ensaio.

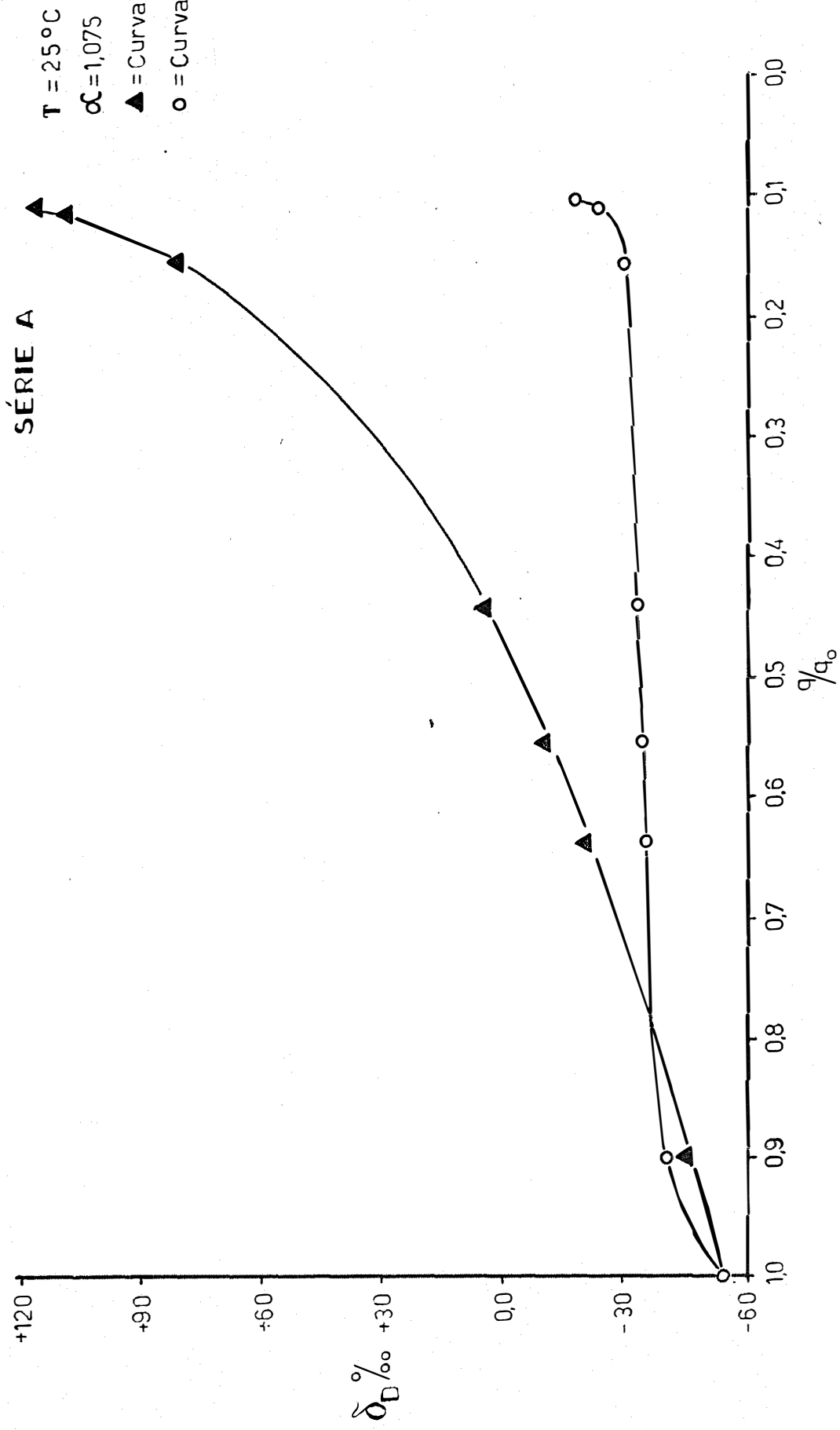


Fig. 17- Comparação entre os valores teóricos e reais de δ_D % , obtidos para a água extraída de uma cama - da superficial de solo de 3,5 cm (solo arenoso), nas colunas da série A em função da razão q/q_0

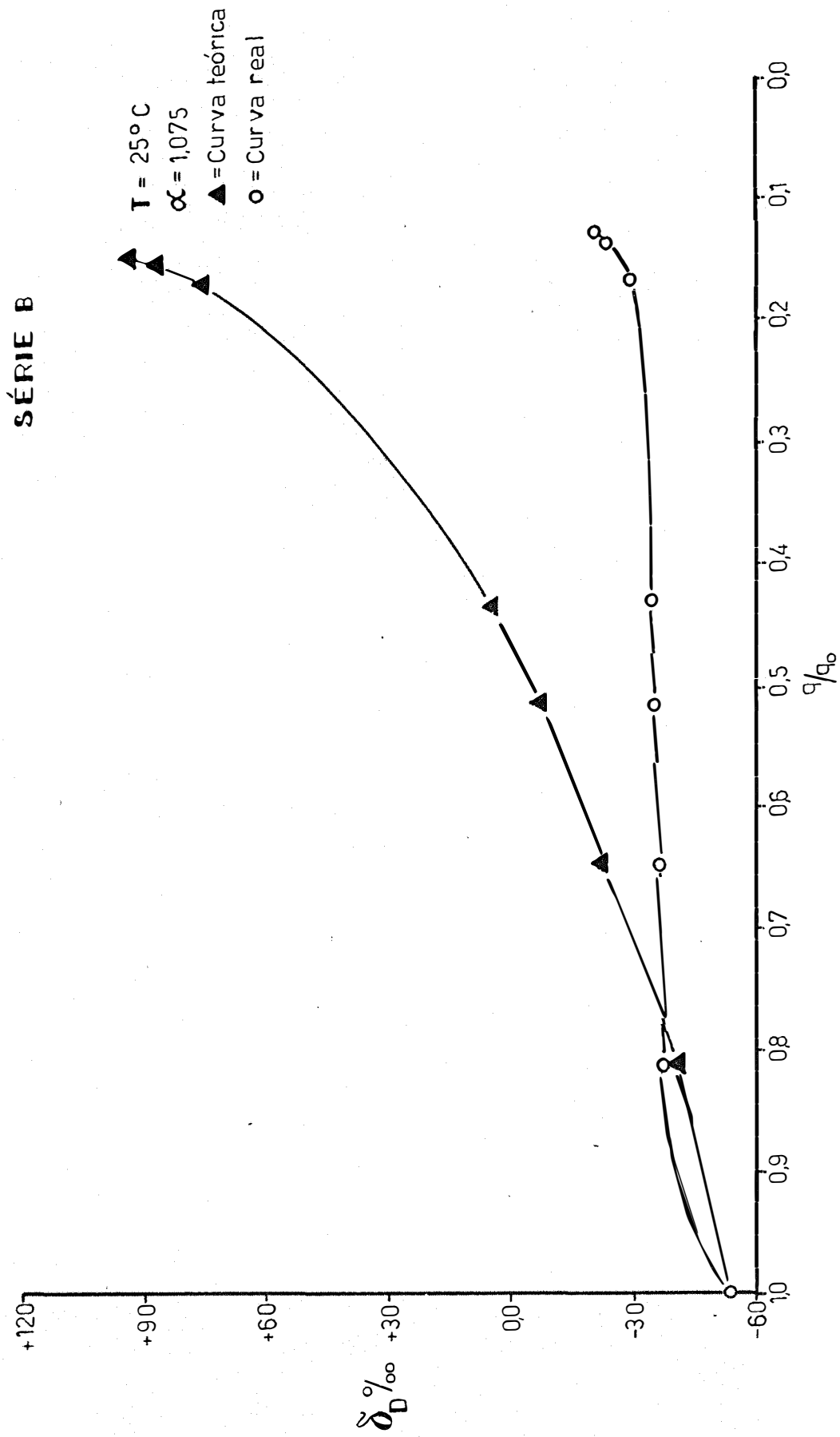


Fig. 18- Comparação entre os valores teóricos e reais, de $\delta_D^{\infty} (\%)$, obtidos para a água extraída de uma camada superficial de solo de 3,5cm (solo arenoso), nas colunas da série B, em função da razão q/q_0 .

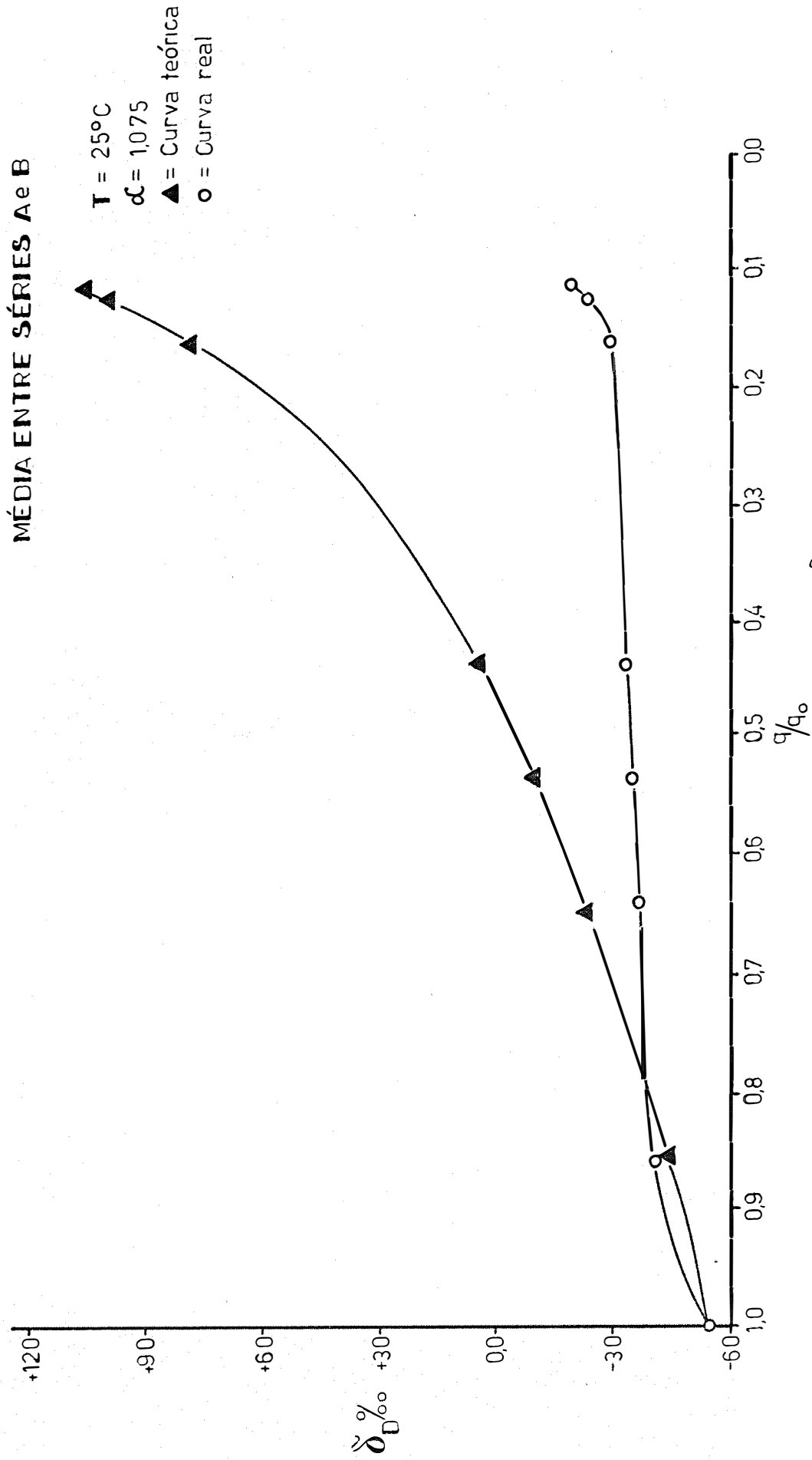


Fig. 19 - Comparação entre os valores médios, teóricos e reais, de $\delta_D^{\text{‰}}$, em função da razão média de q/q_0 (média entre os valores das A e B)

5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - Discussão dos resultados obtidos no estudo do método de extração da água do solo

Observando-se os resultados indicados para dois - diferentes tipos de solo, nos Quadros I e II, notou-se que variação de δ_D ‰ ocorrida foi convincente e satisfatória, quanto a precisão exigida, uma vez que o erro permitido nas análises da relação D/H é de 3 ‰, segundo as observações feitas por CRAIG (1961a).

Os dados obtidos mostraram-se, relativamente empobrecidos no teor de deutério, em relação as águas empregadas nas saturações das colunas de solo. A razão desse empobrecimento se deve, provavelmente, ao fato de que, por ocasião do preparo das colunas, estas foram cobertas com plástico e assim mantidas até as suas respectivas análises. A umidade das colunas durante essa

fase, entraria em equilíbrio com o ar atmosférico envolvido no processo. Nas trocas de vapores de água com a massa de ar até a completa saturação do meio e, sendo o ar mais pobre em deutério, teve-se como resultado o seu enriquecimento e a água do solo empobrecida para esse elemento.

Na operação do sistema de extração da água de amostras de solo, como já foi mencionado no capítulo em que se descreve o método, empregou-se um tempo de 5 minutos para se proceder a condensação da água contida na mesma. Esse tempo foi baseado nos resultados do Quadro III, onde pode ser observado que o tempo mínimo analisado, dentre os demais, foi o suficiente, estando as variações de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ dentro dos limites desejados.

Os melhores resultados para o intervalo de tempo decorrido entre o início da fusão da água extraída, pelo sistema e sua posterior remoção do mesmo, conforme os dados contidos no Quadro IV foram aqueles superiores a 30 minutos, embora a variação entre os demais tempos analisados não tenha sido muito ou exageradamente superior à admitida.

Observa-se que para os tempos inferiores a 30 minutos, os valores de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ foram empobrecidos em relação aos tempos de 30, 40 e 50 minutos, quando comparados aos valores de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ da água empregada no teste.

A explicação provável que se encontrou para esse fato foi de que, para as condições do ensaio (temperatura média de 25°C), o tempo mínimo necessário para que o exterior e interior do sistema entrassem em equilíbrio térmico foi de 30 minutos. Os tempos de 10 e 20 minutos foram insuficientes para que esse equilíbrio fosse atingido. Estando a temperatura da água inferior à temperatura do ambiente ocorreu então, a condensação de vapores de água do ar atmosférico no líquido que estava a baixa tensão de vapor, fenômeno este, analisado por LEE e SEARS (1969).

Com relação aos dados apresentados no Quadro V , notou-se que, os resultados obtidos pela admissão de ar seco ao sistema, antes de iniciar-se a fusão da água extraída, restabelecendo-se o equilíbrio de pressões, entre a interna e externa, foram mais precisos que aqueles proporcionados pela ausência desse equilíbrio. Retirando-se diretamente o tubo contendo a água a ser analisada, isto após ter sido feita a fusão da mesma, dava-se uma violenta entrada de ar no sistema. Consequentemente, havia uma vaporização do líquido, ocasionando a sua condensação nas paredes do próprio sistema e nas partes superiores do tubo que o continha, resultando e favorecendo o enriquecimento de $\delta_D^0/00$ do líquido extraído. No teste feito, empregou-se uma quantidade de água pura semelhante àquela contida no solo quando saturado. No entanto, por ocasião da secagem do solo, a quantidade de água para análise diminuiria gradativamente em relação aos teores iniciais, o que provavelmente, tenderia a causar maiores distorções nos resultados coletados, caso não houvesse um prévio restabelecimento do equilíbrio de pressões, pela admissão de ar seco.

5.2 - Discussão dos resultados obtidos no estudo do fracionamento isotópico da água do solo durante o processo de evaporação

FRIEDMAN e OUTROS (1963) analisaram as diversas fases do ciclo hidrológico da água natural e concluíram que expressões quantitativas do fracionamento isotópico do deutério estão presentes em todas as fases do ciclo. Observaram ainda, que tais processos seguem a um determinado modelo de distribuição do deutério na água natural. De acordo com a análise sobre o assunto, feita por DANSGAARD (1961), a fundamental razão para a considerável variação na composição isotópica das águas naturais, deve-se ao fato de que a pressão de vapor da H_2O^{16} é maior que a do HDO e H_2O^{18} . Portanto, pelas próprias características físicas do elemento, tem-se que o vapor da água proveniente de um reser-

vatório é empobrecida em D em relação à água inicial e a água remanescente enriquecida. De modo inverso, a condensação de uma determinada porção de vapor produz um condensado enriquecido e um vapor remanescente empobrecido em elementos pesados com relação ao vapor inicial.

Conforme análise de autores que abordaram o processo de evaporação da água do solo, dentre eles TANNER (1968), há a transformação do líquido em vapor e sua consequente perda para a atmosfera. O processo, portanto, se constitui num sistema de duas fases (líquido-vapor), onde evidentemente, devem prevalecer os princípios físicos do fracionamento isotópico. Assim é que, revendo-se os valores de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$, apresentados nos Quadros VI e VII dispostos em gráficos nas figuras 7, 8 e 9 em função do tempo de evaporação, vê-se que o fracionamento isotópico da água do solo, em relação ao deutério, também se faz presente no processo de perda de água do solo. Observa-se, pelas figuras acima mencionadas, que o fracionamento isotópico, para as condições do presente ensaio, se deu em três fases distintas :

- 1ª fase - rápido aumento no valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$,
- 2ª fase - um enriquecimento em deutério, praticamente linear e bem menos intenso que a fase inicial do processo e,
- 3ª fase - uma fase totalmente irregular, ora acusando um enriquecimento, ora um empobrecimento no valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$.

Comparando-se essas três fases com os resultados relativos a variação de umidade e evaporação da água nas colunas de solo, os quais estão contidos nos Quadros VIII e IX, e nas figuras 10, 11, 12, 13, 14 e 15, as mesmas seguem aproximadamente os três estágios da evaporação do solo, definidos por LEMON (1956) e comentados no item 3.2.8.1. De um modo geral, observa-se que a evaporação foi mais intensa até 3º dia, tornando-se praticamente linear para os dias posteriores e cessando quase que

totalmente nos dias finais. Nessa comparação pode ser notado que a primeira fase do fracionamento, seguiu o estágio de evaporação em que ocorreu a maior perda de água do solo. Para o estágio subsequente, as perdas por evaporação reduziram-se, seguindo uma certa linearidade, e o mesmo acontecendo com a 2ª fase do fracionamento, que deixou de ser intensa para tornar-se aproximadamente linear. Já no último estágio quando, praticamente cessaram as perdas por evaporação, atingindo-se a unidade higroscópica, o fracionamento isotópico tornou-se dependente, provavelmente, das trocas gasosas com o ar atmosférico, razão pela qual, observam-se variações bruscas e irregulares no valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$.

Pode-se deduzir, pelas análises feitas para os diversos casos, de acôrdo com os autores ELLIS e BENNETTI (1953), DANSGAARD (1961) e KUNZE e KIRKHAN (1965), os quais já foram abordados no capítulo da metodologia, que o fracionamento da água do solo por ocasião de sua perda por evaporação, teòricamente, deveria seguir a curva da "distilação de Rayleigh", desde que o processo em si é uma distilação da mesma. Vê-se na figura 16 a curva teòrica do enriquecimento de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ da água do solo em função da relação entre a água remanescente e inicial, para as condições médias do presente ensaio, na qual o aumento na concentração de deutério, a partir de $-52,7^{\circ}/\text{oo}$ tende para valores infinitamente positivos, quando F_w tende para um valor próximo de zero. Nas figuras 17, 18 e 19 vê-se comparativamente, o modelo do fracionamento isotópico seguido pela água residual do solo, em relação ao modelo teòrico, calculado segundo a equação da "distilação de Rayleigh". Pela observação das mesmas, torna-se evidente que o modelo teòrico foi totalmente distinto da curva obtida pelos resultados reais. O tratamento teòrico dado pelos citados autores, levou em consideração a remoção contínua dos vapores de água produzidos, os quais durante o processo de evaporação da água do solo estão presentes e em constantes trocas com a superfície do solo, embora outros fatores que pudessem influir, como temperatura e umidade relativa do ar atmosférico, foram

aproximadamente constantes durante a fase experimental. Além desses fatores, certamente, houve o fluxo de água das camadas inferiores para as superiores da coluna de solo, que de certa maneira contribuiu para os resultados de $\delta_D^0/00$. Acredita-se que esse fluxo tenha influenciado mais intensamente no estágio inicial do processo de evaporação, pois de acordo com ZUR (1968) o teor de água perfil de solo em fase de secagem é uniforme com a profundidade, exceto para uma camada superficial. REICHARDT (1968) estudando o processo concluiu que "durante o primeiro estágio de evaporação a variação da umidade dá-se igualmente a todas as profundidades e que o mesmo se encerra quando a variação de umidade na superfície é muito maior que a variação de umidade em profundidades maiores que 5 mm". Sabe-se, portanto, que a umidade existente na camada de solo amostrada foi produto da umidade que inicialmente existia naquela faixa, adicionada das quantidades devido ao fluxo das camadas mais profundas e das trocas com o ar atmosférico, subtraindo-se as quantidades perdidas por evaporação:

$$q_r = (q_0 - q_e) + q_{ar} + q_f \dots\dots\dots (17)$$

onde

- q_r = umidade real na camada amostrada
- q_0 = umidade inicial da camada
- q_e = umidade perdida por evaporação
- q_{ar} = umidade devido as trocas com o ar atmosférico
- q_f = umidade devido ao fluxo de água proveniente das camadas inferiores.

Portanto, o valor de $\delta_D^0/00$ foi analisado apenas para o termo q_r , durante o processo, sem levar-se em consideração os demais elementos da equação (17).

O modelo de enriquecimento em deutério seguido pela água remanescente, apresentou-se em três fases distintas, semelhantes às aquelas anteriormente comentadas: fase inicial onde ocorreu um rápido enriquecimento em função de F_w , seguido de um fracionamento, praticamente linear e constante na maior parte do

intervalo de água disponível na coluna e uma fase final, onde - evidentemente prevaleceram as condições de trocas com o ar atmosférico, com tendência para um enriquecimento infinito e de certa maneira, seguindo-se a curva da "distilação de Rayleigh".

Pela equação (17) pode-se observar que próximo da umidade higroscópica, a umidade da coluna fica dependente de q_{ar} pois os valores de q_0 , q_e e q_f tendem para um valor zero. Portanto, se for reduzindo-se gradativamente a umidade relativa do ar atmosférico, o valor de F_w tenderia para zero, enquanto que o valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ tenderia para o infinito, obedecendo a curva da "distilação de Rayleigh".

Procurou-se também, verificar a necessidade de correção dos dados obtidos, uma vez que, por ocasião da condensação da água contida na amostra de solo, colocada no sistema de extração de água, tinha-se um volume de $8,45 \text{ cm}^3$, no qual o ar estava presente e impossibilitado de ser retirado pelo abaixamento de pressão. Durante o processo de condensação, a umidade presente no ar também se condensava, contaminando a água extraída. Deduziu-se o valor dessa contaminação e observou-se que o mesmo foi, praticamente insignificante, atingindo um valor médio de cerca de $0,026\%$, equivalente a $0,00107 \text{ ppm}$ de deutério, razão pela qual os valores de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ não foram corrigidos.

6 - CONCLUSÕES

Analisando-se os resultados obtidos pelo presente estudo do fracionamento isotópico da água do solo, os mesmos permitem observar que:

1 . a metodologia desenvolvida para a obtenção da água do solo, visando-se a determinação da concentração de deutério é altamente satisfatória, fornecendo resultados convincentes dentro de um erro experimental aquém do permitido;

2 . o procedimento experimental desenvolvido é válido, tanto para solos classificados texturalmente como areia ou aqueles tidos como argila;

3 . a técnica utilizada apresenta-se com reais possibilidades de aplicação no campo de estudos da dinâmica da água do solo;

4 . o fracionamento isotópico da água do solo, para as condições reinantes durante o experimento, se faz presente em toda extensão do processo de evaporação da água do solo;

5 . o modelo do fracionamento isotópico da água do solo analisado, durante o processo de evaporação natural, é totalmente distinto da curva que caracteriza a "distilação de Rayleigh" para semelhantes processos;

6 . o modelo do fracionamento isotópico da água do solo estudado, durante o processo de evaporação se caracteriza, em função do tempo, por três fases distintas: uma fase inicial em que há um rápido enriquecimento na concentração de deutério; uma segunda fase, onde deixa de ser intenso, tornando-se aproximadamente linear e constante; iniciando-se a terceira fase quando a umidade da camada observada é esgotada e a variação na concentração de deutério é totalmente irregular;

7 . as três fases caracterizadas coincidem, aproximadamente, com os três estágios definidos para o processo de evaporação da água do solo e,

8 . em função da razão q/q_0 , o modelo de enriquecimento em deutério na água remanescente é caracterizado por uma fase em que há um rápido aumento no teor desse elemento, seguida de uma fase em que esse aumento se torna praticamente linear, constante, reduzido e mantendo-se até que praticamente toda água da coluna na camada analisada seja esgotada, atingindo-se a umidade higroscópica do solo, após a qual o enriquecimento tende para o infinito.

7 - RESUMO

No presente ensaio foi estudado o desenvolvimento de uma metodologia adequada, para a extração da água do solo, visando-se a determinação da concentração de deutério.

Utilizou-se de colunas de solo, consideradas homogêneas quanto a textura e estrutura do material e selecionadas pelo valor da massa específica aparente. Foram empregados dois tipos de solo, classificados texturalmente em areia e argila. O método de extração da água do solo, baseou-se no princípio de destilação e condensação da água, em um sistema operado à baixa pressão.

A água extraída foi convertida em hidrogênio gasoso, através do método de decomposição pelo urânio metálico e assim analisado no espectrômetro de massa.

Os resultados da concentração em deutério foram expressos em função do desvio $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ da razão D/H da amostra em relação ao D/H do SMOW, tomado como padrão.

A parte aplicada do ensaio constituiu-se no estudo do fracionamento isotópico da água, em colunas preparadas com o solo arenoso e submetidas ao processo de evaporação natural.

Os resultados de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ da água remanescente, foram comparados com os valores calculados através da equação da "distilação de Rayleigh". Os resultados obtidos seguiram um modelo de distribuição, totalmente distintos dos valores teóricos. Pelos dados de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ obtidos para a água remanescente foi observado um fracionamento intenso na fase inicial do processo de evaporação, com um rápido aumento no valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$. Na fase seguinte esse fracionamento se tornou reduzido, resultando em um enriquecimento, praticamente linear. Na fase final do processo de evaporação, quando foi atingida a umidade higroscópica do solo, verificou-se que o valor de $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ apresentou tendência para um enriquecimento infinito.

8 - SUMMARY

This study was undertaken with the main objective of developing a suitable methodology for the extraction of soil water, for the purpose of determining its deuterium concentration.

Soil columns homogeneous as to texture and structure were prepared using two different soils, one sand and the other clay. The criteria for structure homogeneity was the bulk density of the soil column.

The method of soil water extraction was based on the principle of water distillation and its condensation in an equipment operated at low pressure. The extracted water was converted to hydrogen gas by the uranium metal method and analyzed by the mass spectrometer.

The results of deuterium concentration were expressed as a function of the $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ deviation from the D/H ratio of the sample in relation to the D/H ratio of SMOW, which was used as a standard.

The applied phase of the study consisted of the isotopic fractionation of the water retained in a soil column prepared with the sandy soil. This soil column water was allowed to freely evaporate. The $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ results of the residual water were compared with the values obtained through the "Rayleigh distillation" equation. The results thus obtained followed a distribution model completely different from the theoretical values. The residual water data indicated a strong fractionation of the water in the initial stage of the process, with a rapid increase in the $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ value. A stage of reduced fractionation followed resulting in a linear enrichment. At the end of the drying process when the hygroscopic point was approached, the $\delta_D^{\circ}/\text{oo}$ value showed infinite enrichment.

9 - BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ARNASON, B. e SIGURGEIRSSON, T. Deuterium content of water vapour and hydrogen in volcanic gas at Surtsey, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica acta.* 32: 807-813. 1968

COMISSÃO DE SOLOS Levantamento e reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro, Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, Boletim nº 12 1960 634p.

CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133 (3465): 1702-1703. 1961.a

_____ Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science.* 133 (3467): 1833-1834 1961.b

DANSGAARD, W. The isotopic composition of natural waters. København, Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S, 1961. 120 p.

- EHHALT, D., KNOTT, K., NAGEL, J.F. e VOGEL, J.F. Deuterium and oxygen-18 in rain water. *Journal of Geophysical Research*. 68 (13): 3775-3780. 1963
- ELLIS, S.R.M. e BENNETTI, R.J. Retification of binary mixtures. In *Chemical Engineering Practices*. London, Butterward Scientific Publications, 1953. vol. 5.
- EPSTEIN, S. e TAYLOR, H.P. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ studies of lunar rocks and minerals. *Science*. 167 (3918): 533-535. 1970
- ERIKSSON, E. Deuterium and oxygen-18 in precipitation and other natural waters. *Tellus* 17 (4): 498-512. 1965
- FRIEDMAN, I. e SMITH, R.L. The deuterium content of water in some volcanic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 15: 218-228. 1958
- _____, REDFIELD, A.C., SCHOEN, B., e HARRIS, J. The variation of the deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle. *Journal of Geophysical Research*. 68 (13): 3781. 1963
- _____, O'NEIL, J.R., ADAMI, L.H., GLEASON, J.D. e HARDCASTLE, K. Water, hydrogen, deuterium, carbon, carbon-13 and oxygen-18 content of selected lunar material. *Science*. 167 (3918): 538-540. 1970
- GODFREY, J.D. The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 26: 1215-1245. 1962
- KIRSHENBAUM, I. Physical properties and analysis of heavy water. New York, McGraw-Hill Book Company, 1951. 427 p.
- KOKUBU, N., MAYEDA, T. e UREY, H.C. Deuterium content of minerals, rocks and liquid inclusions from rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 21: 247-256. 1961

- KUNZE, R.J. e DON KIRKHAN Deuterium and the self-diffusion coefficient of soil moisture. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25 (1): 9-12. 1961
- _____ e _____ Models and equations for determining DOH exchange and enrichment in plants. Agron. J. 57 (3): 279-282. 1965
- LEE, J.F. e SEARS, F.W. Termodinâmica. Trad. Borisas Cimblaris. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A./ EdiTôra da Universidade de São Paulo, 1969. 667 p.
- LEMON, E.R. The potencialities for decreasing soil moisture evaporation loss. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 20: 120-125. 1956
- MATSUI, E. Medida da variação natural da relação D/H em amostras de água. Tese (Escola Politécnica da USP). São Paulo, 1970. 41 p.
- MORSER, H. e STICHLER, W. Deuterium measurements on snow from the Alpes. Institute fur Radiohydrometric der Gesellschaft, Munchen, Federal Republic of Germany, 1970. 7 p.
- REICHARDT, K. Estudo do processo de evaporação da água do solo. Tese (Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da USP). Piracicaba, 1968. 95 p.
- SIMPSON, E.S., THORUD, D.B. e FRIEDMAN, I. Distinguishing seasonal recharge to groundwater by deuterium analysis in Southern Arizona. Provisional Report of University of Arizona, 1970. 16 p.
- SMITH, D.B., WEARN, P.L., RICHARDS, H.J. e ROWE, P.C. Water movement in the unsaturated zone of high and low permeability strata using natural tritium. In Symposium of International Atomic Energy Agency. Viena, 9-13 de março 1970

- TANNER, C.B. Evaporation of water from plants and soil.
In Koslowski, T.T. Water deficits and plant growth. New
York, Academic Press, 1966, p. 74-106.
- WERSHAW, R.L., FRIEDMAN, I., HELLER, S.J. and FRANK, P.A.
Hydrogen isotopic fractionation of water passing through
trees. In the International Conference of Advances in
Organic Geochemistry. 3. Proceeding Edited by G.D.
Hobson, 1966. p. 55-67.
- ZUR, B. Selected topics in soil physics. Apostila. CENA
Piracicaba, 1968. 71 p.