

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE GEOCIENCIAS**

**BACHARELADO EM GEOGRAFIA**

**JOSÉ CELSO GRIEBLER JÚNIOR**

**Composição e análise isotópica da precipitação em Porto  
Velho-RO em medidas mensais entre outubro de 2013 e maio  
de 2014.**

Porto Alegre

2015

**JOSÉ CELSO GRIEBLER JÚNIOR**

**Composição e análise isotópica da precipitação em Porto  
Velho-RO em medidas mensais entre outubro de 2013 e maio  
de 2014.**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção  
do grau de Bacharel em Geografia

Orientador: Rafael da Rocha Ribeiro

Co-orientador: Francisco Eliseu Aquino

Porto Alegre

2015

# TERMO DE APROVAÇÃO

JOSÉ CELSO GRIEBLER JÚNIOR

## COMPOSIÇÃO E ANÁLISE ISOTÓPICA DA PRECIPITAÇÃO EM PORTO VELHO-RO EM MEDIDAS MENSAIS ENTRE OUTUBRO DE 2013 E MAIO DE 2014

Monografia aprovada em / / , como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Geografia do Departamento de Geografia, do Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela seguinte banca examinadora:

---

Prof. Rafael Ribeiro Rocha

Departamento de Geodésia - UFRGS

Orientador

---

Prof. Jefferson Cardia Simões

Departamento de Geografia – UFRGS

Examinador

---

Prof. Elias Assayag

Curso de Engenharia Civil – Universidade Federal do Amazonas

Examinador

## **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Reitor:** Carlos Alexandre Neto

**Vice-Reitor:** Rui Vicente Oppermann

### **INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Diretor:** André Sampaio Mexias

**Vice-Diretor:** Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Griebler Jr., José Celso

Composição e análise isotópica da precipitação em Porto Velho-RO em medidas mensais entre outubro de 2013 e maio de 2014. / José Celso Griebler Júnior. – Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2015.

[70 f.] il

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geografia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS – BR, 2015.

Orientador(es): Rafael da Rocha Ribeiro; Francisco Eliseu Aquino.

1.Climatologia Amazônia.2.Isótopos estáveis. 3.Precipitação.4.Porto Velho

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências – UFRGS

Veleida Ana Blank CRB 10/571

---

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre - RS – Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6329 Fax: +55 51 3308-6337

E-mail: bibgeo@ufrgs.br

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à geóloga Daiane Flora Hammes, por coletar e enviar as amostras para o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria de agradecer à equipe do INMET por disponibilizar os dados meteorológicos necessários para a execução deste trabalho.

Gostaria de agradecer a Ronaldo Bernardo por todo o apoio nas análises em laboratório, pelas materiais bibliográficos e pela revisão do presente trabalho.

Gostaria de agradecer ao Prof. Jefferson e ao Centro Polar e Climático pela infraestrutura disponibilizada para a execução deste trabalho e pela oportunidade de trabalho como bolsista, o que proporcionou agregar conhecimentos além daqueles desenvolvidos em sala de aula.

Gostaria de agradecer à equipe do CPC, em especial aos colegas Denílson, Felipe, Ildo e Isaías pelo apoio durante todo o período que tive como bolsista na UFRGS.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Rafael Ribeiro, pela compreensão, paciência, dedicação e tempo durante a execução deste trabalho. A atuação irreparável durante a execução deste trabalho me fez sentir com sorte por tê-lo como orientador.

Gostaria de agradecer ao meu co-orientador, Francisco Aquino, pelo apoio na execução deste trabalho.

Gostaria de agradecer a todos os colegas da Geografia que compartilharam comigo este período de aprendizado, de experiências e convivência. Em especial, gostaria de agradecer o colega Kledson Grabski pela parceria em diversas disciplinas do curso de Geografia na UFRGS e pela amizade que certamente continuará depois do curso.

Agradeço à UFRGS pela oportunidade de usufruir de um ensino de excelência.

Gostaria, acima de tudo, agradecer à minha família: minha mãe Clarice, meu pai Celso e meu irmão César, que estiveram do meu lado durante todo o tempo, me apoiando e me inspirando a fazer o melhor.

## RESUMO

A Amazônia é uma área de grande importância para o clima mundial e, conseqüentemente, do continente sul americano. A troca de energia, principalmente por convecção, que ocorre desta superfície com a atmosfera, torna-se responsável por boa parte dos regimes de chuvas locais e continentais. O ciclo hidrológico que ocorre na Amazônia é regulado por ventos que sopram no sentido leste-oeste, responsáveis por trazer vapor d'água proveniente da evaporação do Oceano Atlântico. Dentro do continente, a água precipita, evapora e recicla. Parte da água que cai sobre a Amazônia tem fonte no oceano e parte é proveniente de fontes internas à própria área. Neste sistema está inserida a cidade de Porto Velho, em Rondônia. Este trabalho relaciona, através da análise de isótopos estáveis de oxigênio, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , medidos a partir de amostras colhidas mensalmente entre outubro de 2013 e maio de 2014, com medidas meteorológicas de temperatura e quantidade de precipitação a fim de relacionar a variação deste isótopo estável com as variações meteorológicas locais. As medidas meteorológicas de temperatura e pluviosidade foram obtidas em medidores automáticos e disponibilizadas pelo INMET, as amostras foram obtidas com uso de pluviômetro específico para este fim, instalado na sede da CPRM em Porto Velho-RO e as medidas de isótopos estáveis foram realizadas no laboratório de isótopos estáveis do Centro Polar e Climático da UFRGS, em Porto Alegre. Para o tratamento dos dados, foram utilizadas planilhas eletrônicas onde foram aplicadas correlações de Pearson para relacionar os dados medidos com as condições meteorológicas do período estudado. Para o período pesquisado e sob as condições meteorológicas ocorridas no período de oito meses em questão, a variação do isótopo estável de oxigênio mostrou-se mais conectada às variações de temperatura com as variações de quantidade de chuva. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação aos valores de Temperatura Média, apresentaram uma Correlação de Pearson ( $\rho$ ) de 0,60, classificada no limiar entre a forte e a moderada correlação linear positiva. Já os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação às medidas de Temperatura Máxima, apresentam uma Correlação de Pearson de 0,93, classificada como muito forte correlação linear positiva.

Palavras-chave: Climatologia; Isótopos estáveis; precipitação; Porto Velho;  $\delta^{18}\text{O}$

## ABSTRACT

The Amazon is a very important area for the global climate and, therefore the South American continent. The energy exchange, mainly made by convection, which occurs from the surface to the atmosphere, it is responsible for much of local and continental rainfall patterns. The hydrological cycle that occurs in the Amazon is regulated by winds that blow from east to west, responsible for bringing water vapor from the evaporation of the Atlantic Ocean. Within the continent, the water precipitates, evaporates and recycles. Some of the water that falls over the Amazon has source in the ocean and part comes from sources within the area itself. In this system is inserted the city of Porto Velho, at Rondônia state. This work relates, through the stable oxygen isotope analysis, the values of  $\delta^{18}\text{O}$ , measured from samples collected monthly between October of 2013 and May of 2014, with meteorological measurements of temperature and amount of rainfall in order to relate the variation of this stable isotope with local weather variations. Weather temperature measurements and rainfall amount measurements were obtained from automatic station and provided by INMET, the samples were obtained with the use of specific rain gauge for this purpose, installed in the CPRM headquarters in Porto Velho and the stable isotope measurements were performed in the laboratory of stable isotopes of Centro Polar e Climático of UFRGS, in Porto Alegre. For the data processing, spreadsheets were used where Pearson correlations were applied to relate the measured isotopes data to the weather conditions of the study period. For the period researched and under weather conditions that occurred in the eight-month period in question, the variation of stable isotope of oxygen was more connected to temperature variations than changes in the amount of rainfall.  $\delta^{18}\text{O}$  values related to average temperature values, showed a Pearson Correlation ( $\rho$ ) of 0,60, classified in the limit between moderate and strong positive linear correlation. The  $\delta^{18}\text{O}$  values related to maximum temperature, showed Pearson Correlation of 0,93, classified as very Strong positive linear correlation.

Key words: Climatology; Stable isotopes; precipitation; Porto Velho;  $\delta^{18}\text{O}$

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização de estações meteorológicas e trajetória de massas de ar sobre a Bacia Amazônica.

Figura 2 - Montanhas onde se coletam testemunhos de gelo nos Andes Bolivianos e Peruanos.

Figura 3 - Transporte de umidade de ar a partir do Oceano Atlântico até os Andes Peruanos.

Figura 4 - Localização da rede de amostragem de precipitação para determinação da razão de isótopos estáveis na Bacia Amazônica em operação desde julho de 2013.

Figura 5 - Modelo de circulação do transporte de umidade do Oceano Atlântico para o interior do continente sul americano.

Figura 6 - Esquema de alteração dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação à fração residual de vapor.

Figura 7 - Efeito da Latitude na precipitação para estações costeiras, continentais e estações antárticas.

Figura 8 - Relação entre os valores médios ponderados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das estações costeiras, continentais e estações antárticas.

Figura 9 - Ciclo Sazonal de  $\delta^{18}\text{O}$  em estações GNIP do Hemisfério Norte.

Figura 10 - Comparação entre o Efeito da Latitude e o Efeito da Temperatura no  $\delta^{18}\text{O}$  em precipitação.

Figura 11 - Influência sazonal em  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ .

Figura 12 - Efeito da Altitude na encosta dos Andes.

Figura 13 - Espectroscopia por tempo de decaimento em cavidade

Figura 14 - Gráfico de análise em espectroscopia por tempo de decaimento em cavidade.

Figura 15 - Espectrômetro tipo CRDS Picarro LD 2130i.

Figura 16 - Filtro Millipore utilizado na preparação da amostra.

Figura 17 - Relação entre valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e temperaturas de superfície e temperaturas em altitude para o Nevado Huascarán e a cidade de Manaus.

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1.1 - Datas das amostragens e valores de isótopos de  $^{18}\text{O}$  para Porto Velho-RO.

Quadro 1.2 - Comparativo dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da IAEA em 1989-1990 e da amostragem realizada em Porto Velho-RO em 2013-2014.

Quadro 1.3 - Valores meteorológicos e de  $\delta^{18}\text{O}$  para o período de 2013-2014.

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.1 - Razão entre isótopo mais pesado e isótopo mais leve.

Equação 1.2 - Fator de Fracionamento.

Equação 1.3 - Fator de Enriquecimento Isotópico ou Discriminação Isotópica.

Equação 1.4 - Cálculo da relação  $\delta$  para elementos isotópicos.

Equação 1.5 - Cálculo da relação  $\delta$  para elementos isotópicos, com resultados dados “por mil”.

Equação 1.6 - Fracionamento de Rayleigh.

Equação 1.7 - Equação da Reta Meteórica Mundial.

Equação 1.8 - Relação entre os fatores de fracionamento de oxigênio-18 e deutério.

Equação 1.9 - Equação do excesso de Deutério.

Equação 1.10 - Equação da mudança na composição isotópica de um corpo d'água durante o processo de evaporação.

Equação 1.11 - Equação do Efeito da Latitude.

Equação 1.12 - Equação da relação entre as temperaturas mensais e a composição isotópica, por Yurksterver (1975).

Equação 1.13 - Equação da relação entre as temperaturas mensais e a composição isotópica, por Dansgaard (1964).

Equação 4.1 - Equação da relação  $\delta$  para elementos isotópicos, com resultados dados “por mil”.

Equação 4.2 - Coeficiente de Determinação  $R^2$ .

Equação 4.3 - Coeficiente de Correlação Linear.

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1.1 - Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da IAEA em 1989-1990 e da amostragem realizada em Porto Velho-RO em 2013-2014.

Gráfico 1.2 - Relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a Temperatura Média em Porto Velho-RO em 2013-2014.

Gráfico 1.3 - Relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a Temperatura Máxima em Porto Velho-RO em 2013-2014.

Gráfico 1.4 - Relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a Temperatura Mínima em Porto Velho-RO em 2013-2014.

Gráfico 1.5 - Relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a Pluviosidade Acumulada em Porto Velho-RO em 2013-2014.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	2
1.2 OBJETIVOS .....	8
Objetivo geral .....	8
Metas.....	8
1.3 JUSTIFICATIVA .....	8
2 CLIMATOLOGIA DA AMAZÔNIA.....	10
3 ISÓTOPOS EM ESTUDOS AMBIENTAIS E DO CLIMA .....	15
3.1 ISÓTOPOS EM ESTUDOS AMBIENTAIS.....	15
3.2 ISÓTOPOS EM ESTUDOS DE PRECIPITAÇÃO .....	16
3.2.1 Condensação da água.....	20
3.2.2. Evaporação de água.....	22
3.3 EFEITOS SOBRE OS ISÓTOPOS EM PRECIPITAÇÃO .....	22
3.3.1. Efeito da Latitude ou da Temperatura Anual .....	23
3.3.2. Efeito da Sazonalidade .....	25
3.3.3. Efeito da Altitude.....	28
3.3.4 Efeito da Quantidade .....	30
3.3.5 Efeito da Continentalidade .....	31
4 MÉTODOS E TÉCNICAS .....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	42
6. CONCLUSÕES.....	51
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

## 1 INTRODUÇÃO

A Amazônia é uma área de grande importância para o clima mundial e, conseqüentemente, do continente sul-americano. A troca de energia, principalmente por convecção, que ocorre desta superfície com a atmosfera, torna-se responsável por boa parte dos regimes de chuvas locais e continentais. Desta forma, trata-se de essencial importância o conhecimento do comportamento local dos regimes de chuvas e das massas de ar que transportam umidade pela região.

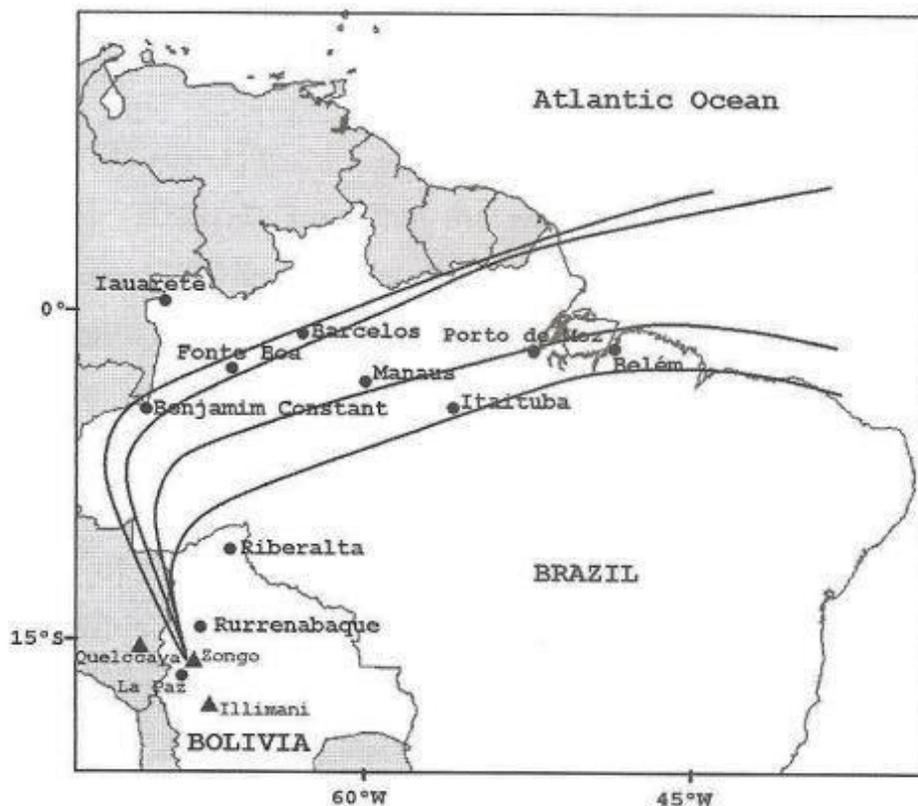
Nas últimas décadas o desflorestamento da região amazônica tem aumentado consideravelmente, seja para exploração econômica (pecuária, plantações, agronegócio), seja para ocupação e uso antrópico. Tal modificação no uso e cobertura do solo são potenciais modificadores das características meteorológicas e nos regimes de chuvas locais e circundantes. Pesquisadores, como Pielke (2002), afirmam que as características da baixa atmosfera já foram afetadas e que essas mudanças no uso e cobertura do solo alteram e transformam a dinâmica e a formação de nuvens. Ray *et al.* (2006) observaram uma diminuição de 10% na precipitação total e de 24% na evapotranspiração real. Esses estudos expõem que o continente sul-americano pode e deve ser afetado, em diferentes graus, pelas modificações que ocorrem na Bacia Amazônica.

O ciclo hidrológico que ocorre na Amazônia é regulado por ventos que sopram no sentido leste-oeste, responsáveis por trazer vapor d'água proveniente da evaporação do Oceano Atlântico. Dentro do continente, a água precipita, evapora e recicla. Parte da água que cai sobre a Amazônia tem fonte no oceano e parte é proveniente de fontes internas à própria área.

Estudos que envolvem testemunhos de gelo obtidos nos Andes bolivianos, como o realizado em 1999 do Nevado Illimani (16°37'S, 67°46'W, 6048 m acima do nível do mar – a.n.m), pelo *Institut de Recherche pour le Développement* (IRD) da França, ajudaram na reconstrução da composição e evolução da química da atmosfera da área da Bacia Amazônica, haja visto este ponto distar 300 km da floresta e também sofrer influências atmosféricas,

principalmente nos meses de verão. O estudo desta região requer diversas coletas de dados. A vasta área de floresta ainda é carente de pontos de coleta de dados com qualidade (Ribeiro, 2014).

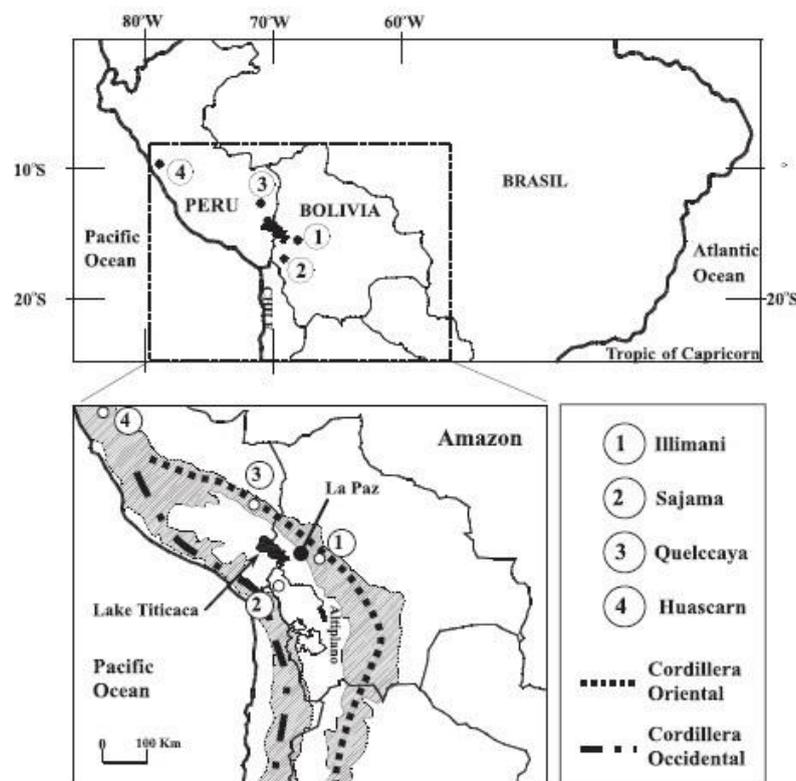
Com base nisso, Ribeiro (2014) realizou estudo relacionando dados climatológicos, dados obtidos das taxas de acumulação do testemunho de gelo do Nevado Illimani, com dados obtidos por sensoriamento remoto da região, para verificar como as variáveis climáticas da Bacia Amazônica estão associadas aos comportamentos de glaciares de alta altitude nos Andes tropicais. Para isso, foram escolhidos pontos para obtenção de dados espalhados ao longo de um transecto que liga o Oceano Atlântico até os Andes bolivianos, como na Figura 1.



**Figura 1:** Localização das estações meteorológicas, pontos pretos, os triângulos pretos são glaciares e as linhas são as trajetórias das massas de ar durante o verão.

**Fonte:** RIBEIRO (2014)

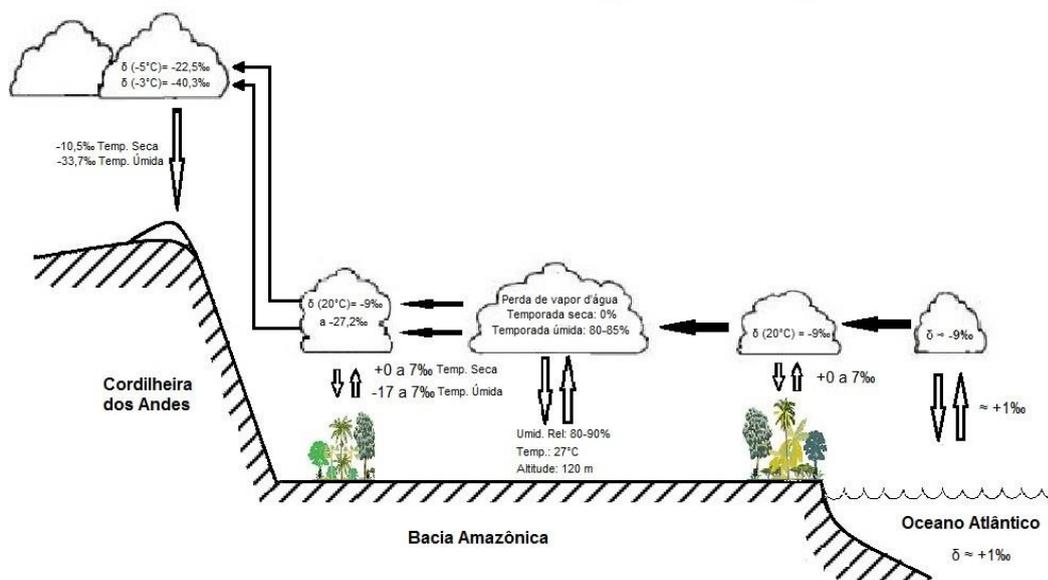
Diversos estudos em climatologia e paleoclimatologia foram desenvolvidos a partir do desenvolvimento de técnicas mais apuradas para análises amostrais. Dentre estes estudos destacam-se aqueles realizados com testemunhos de gelo obtidos na Cordilheira do Andes para investigações do clima sul americano. Registros isotópicos de testemunhos de gelos Andinos fornecem informações climáticas detalhadas e de alta resolução em várias escalas de tempo. Contudo, a relação entre estes valiosos registros isotópicos e o clima regional ou local permanecem entendidos insuficientemente. Em trabalho de Hoffmann *et al.* (2003) são apresentados resultados de perfurações realizadas nos andes tropicais.. Todos os sinais isotópicos (Huascarán, Quelccaya, Illimani e Sajama, Figura 2) apresentam variações decadais quase idênticas no século XX.



**Figura 2:** Montanhas onde foram obtidos testemunhos de gelo nos Andes Tropicais.

**Fonte:** HOFFMANN *et al.* (2003)

Através de comparações entre resultados obtidos por modelos gerais de circulação atmosférica e dados meteorológicos, sugerem que os registros Andinos de alta altitude são primeiramente controlados pela variação da precipitação sobre a Bacia Amazônica (Figura 3). Os isótopos de água integram informações climáticas de fonte de evaporação, local de condensação e deposição final. Quando se analisa os sinais isotópicos em amostras de precipitação de forma global, dois mecanismos dominam as variações: em altas latitudes, a temperatura controla o padrão temporal e espacial dos isótopos da água (valores do “efeito da temperatura” espacial global de 0,6 – 0,7‰/°C) (Dansgaard, 1964; Rozanski *et al.*, 1993). Em baixas latitudes a relação entre os isótopos de água e a temperatura se desfaz e a quantidade de precipitação se torna dominante, o chamado “efeito da quantidade”. (esses fatores serão detalhadamente descritos no capítulo XX\_



**Figura 3:** Esquema de transporte de umidade a partir do Oceano Atlântico até a geleira de Quelccaya, no Peru.

**Fonte:** modificada de GROOTES *et al.* (1989)

Thompson *et al.* (1998) apresentou trabalho onde testemunhos de gelo de alta resolução da Bolívia foram extraídos. Em 1997 a primeira perfuração foi realizada no Nevado Sajama, um vulcão inativo na Cordilheira Ocidental. O

testemunho foi perfurado até 40 m. O Nevado Sajama localiza-se a cerca de 150 km a sudoeste do Lago Titicaca, próximo da parte central do Altiplano Boliviano, que caracteriza-se por ser extremamente seca. Apesar de localizar-se próximo ao Oceano Pacífico (distante 100 km deste ponto) esta região recebe umidade apenas esporadicamente desta fonte. Cerca de 80% da precipitação cai no verão austral (dezembro a fevereiro) quando forte atividade convectiva sobre o Altiplano é desencadeada pela intensa insolação de verão (Aceituno e Montecinos, 1993). Dois anos depois da primeira perfuração no Nevado Sajama, portanto em 1999, um segundo testemunho foi perfurado no Nevado Illimani (6350 m a.n.m., desta vez até o substrato de rochas a 136,7m de profundidade. Os dados da parte inferior do testemunho de gelo datam da última idade do gelo (Ramirez *et al.*, 2002). Climatologicamente, o Illimani é bastante diferente do Sajama. Localizado entre a Cordillera Oriental na parte leste dos Andes próximo a La Paz e o Lago Titicaca, é mais diretamente exposto à umidade quente vinda da Bacia Amazônica. De qualquer forma ambos testemunhos de gelo foram obtidos na mesma altitude, a acumulação anual é muito mais forte no Illimani (580 mm/ano, Knusel *et al.*, 2002) do que no Sajama (440 mm/ano) (Thompson *et al.*, 1998).

A coerência da variação dos isótopos Andinos no último século argumenta pela existência de um sinal climático sobre uma ampla região na América do Sul incluindo um local tropical úmido em 9°S e um local subtropical seco em 20°S. A fonte comum e dominante de umidade para os Andes nestas latitudes é a Bacia Amazônica, e ultimamente o Oceano Atlântico tropical. Para um melhor entendimento da origem da variabilidade isotópica observada, e para determinar as regiões que influenciam o AII (Andean Isotope Index), Hoffmann *et al.* (2003) comparou o AII com os dados da precipitação global para o último século (Dai *et al.*, 1997).

Vuille *et al.* (2005) comparou a relação entre  $\delta^{18}\text{O}$  e Sistema de Monção da América do Sul (SASM) em dados observados e gerados por modelos gerais de circulação atmosférica. Estes Modelos Gerais de Circulação Atmosférica (AGCM, em inglês) são modelos equipados com traçadores de isótopos estáveis, em combinação com dados observacionais, que tem ajudado a avançar significativamente no conhecimento do que controla as variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  em precipitações tropicais sobre a América do Sul. (Vuille *et al.*, 2003a). Os dados da International Atomic Energy Agency (IAEA) - Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP), rede mundial de isótopos

em precipitação, da sigla em inglês), indicam que a monção Sul Americana é negativamente correlacionada com  $\delta^{18}\text{O}$  sobre todo o continente, exceto ao longo da costa leste brasileira entre  $10^\circ\text{S}$  e  $20^\circ\text{S}$ . Correlações negativas significativas são evidentes sobre a Bacia Amazônica (Manaus,  $3.12^\circ\text{S}$ ,  $60.02^\circ\text{W}$  e São Gabriel,  $0.13^\circ\text{S}$ ,  $67.08^\circ\text{W}$ ), os Andes Centrais (testemunhos de gelo de Huascarán, Quelccaya e Sajama) e sobre o sudeste da América do Sul (Porto Alegre,  $30.08^\circ\text{S}$ ,  $51.18^\circ\text{W}$ ). Os resultados do modelo são consistentes com os resultados obtidos da rede observacional esparsa da IAEA. O modelo simula uma relação negativa entre SASM e  $\delta^{18}\text{O}$  sobre todo o continente, com correlações altamente significativas sobre partes da Bacia Amazônica, a região do Altiplano e grande parte da América do Sul subtropical, incluindo a porção sudeste da América do Sul. As correlações positivas fracas ao longo da costa leste, entretanto, não são evidentes no modelo.

As simulações de modelo feitas por Vuille *et al.* (2005) suportam esta noção como vários locais (por exemplo, sudeste da América do Sul ou o sudoeste da Bacia Amazônica próximo à encosta leste dos Andes) apresentam valores significativamente empobrecidos de  $\delta^{18}\text{O}$  associados a monções fortes, ainda que as precipitações sobre estas regiões sejam reduzidas. Claramente este efeito torna-se mais importante para regiões distantes, que estão localizadas mais longe das fontes de umidade. Aqui o grau de fuga durante o transporte é provavelmente mais importante do que o “efeito da quantidade” desde que forte fuga durante anos de monções ativas sobre o extremo leste da Bacia Amazônica pré-condiciona a composição de isótopos estáveis de precipitações de correntes mais baixas (Vuille *et al.*, 2005).

O SASM é uma importante característica do clima sul americano e tem sido registrado em variado número de registros de isótopos estáveis pelo continente. Não há visão unificada de como estes registros poderiam ser interpretados. Vuille *et al.* (2005) apresentaram os dados como variações interanuais na intensidade do SASM e de ENSO influenciam  $\delta^{18}\text{O}$  na precipitação, baseada em ambos dados observacionais e simulações com AGCM. Há uma relação significativamente negativa entre  $\delta^{18}\text{O}$  e a força de SASM sobre a Bacia Amazônica, sudeste da América do Sul e Andes Centrais. Enquanto isto é inteiramente consistente com o conhecido “efeito da quantidade” os resultados indicam que o grau de fuga para camadas superiores pode ser igualmente importante para explicar as variações interanuais em  $\delta^{18}\text{O}$  (Vuille *et al.*, 2005).

## 1.2 OBJETIVOS

### Objetivo geral:

- Investigar os controles ambientais dos níveis de  $\delta^{18}\text{O}$  medidos a partir de amostras coletadas entre outubro de 2013 e maio de 2014 em pluviômetro localizado em Porto Velho-RO (8°44'30.4"S 63°54'11.1"W).

### Metas:

- Comparar o comportamento obtido com dados históricos disponibilizados pela IAEA com dados coletados mensalmente na mesma cidade em período entre setembro de 1989 e abril de 1990.
- Utilização do Método de Espectroscopia de cavidade ressonante tipo Ring-down para medição de isótopos estáveis de oxigênio.

## 1.3 JUSTIFICATIVA

As medições realizadas em Porto Velho-RO foram tomadas como objeto deste trabalho por se tratar de um ponto presente em um trabalho de maior amplitude, composto por pontos, semelhantes a este, contidos em um transecto que vai do litoral brasileiro junto ao Oceano Atlântico, passando pela calha do Rio Madeira, até o altiplano e os Andes Bolivianos, na região do Nevado Illimani (Figura 4). O trabalho geral busca a confirmação do caminho e da importância da umidade proveniente do oceano e reciclada na floresta na climatologia da bacia amazônica e desta parte do continente sul-americano. Este ponto em Porto Velho será estudado, fazendo-se a relação entre os níveis do isótopo estável  $\delta^{18}\text{O}$  presente em amostras coletadas em pluviômetro (desenvolvido especialmente para captação de água de chuva, onde é utilizada vaselina para evitar a evaporação), e as condições meteorológicas locais, tais como temperatura e pluviosidade.



**Figura 4:** Localização da rede de amostragem de precipitação para determinação da razão de isótopos estáveis na Bacia Amazônica (triângulos amarelos) em operação desde julho de 2013.

**Fonte:** RIBEIRO (2014)

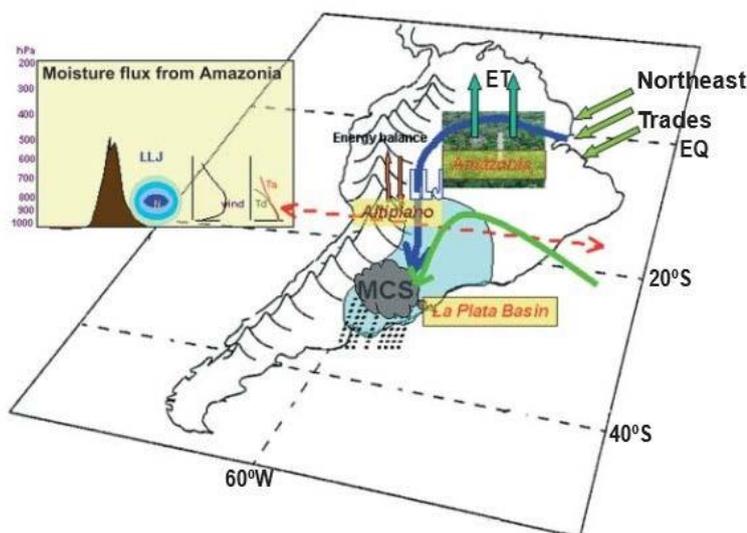
## 2 CLIMATOLOGIA DA AMAZÔNIA

A precipitação na Amazônia sofre influências de diversos fatores internos e externos à suas fronteiras. Sua vasta área faz com que possua importância planetária na climatologia global, e mais intensamente, na climatologia do continente sul-americano. Ao mesmo tempo em que as características locais são influenciadas por fatores externos ao sistema, ela também influencia nos sistemas vizinhos. A precipitação local, em especial, possui características particulares de influência, que vão desde as condições atmosféricas locais até influências de umidades oceânicas e de correntes de alta atmosfera vindas de outros continentes, como a África (Vuille *et al.*, 2005).

A precipitação amazônica apresenta uma sazonalidade de relativa rapidez de mudança de uma estação seca para uma estação úmida. Esta relativa alta velocidade de mudança está relacionada ao Sistema de Monção da América do Sul (SMAS). Este sistema monçônico não é tão conhecido quanto seu equivalente na Ásia, porém ganhou reconhecimento como uma circulação dominante característica regional que contém muito das típicas características de monção (Zhou e Lau, 1998). Características estas que são mais desenvolvidas durante os meses de verão de dezembro, janeiro e fevereiro (DJF) e incluem um gradiente de temperatura de larga escala continente-oceano, baixa pressão sobre o interior do continente (baixa do Chaco) e alta pressão (Alta Boliviana) com circulação anti-ciclônica acima, uma circulação ascendente com ramo crescente sobre o interior do continente e uma circulação descendente sobre o oceano, com intenso afluxo de umidade para o continente a baixos níveis responsável pelas fortes mudanças de precipitação sazonais (Vuille *et al.*, 2005).

Concorrente com o enfraquecimento e o deslocamento para sul da corrente de jato subtropical devido ao enfraquecimento do gradiente de temperatura meridional, a Célula de Alta Pressão Boliviana se estabelece a leste dos Andes Centrais como uma resposta das ondas de Rossby à liberação de calor latente sobre a Bacia Amazônica (Silva Dias *et al.* 1983; Lenters e Cook, 1997). No auge da temporada de SMAS (DJF) a atividade convectiva

mais forte é situada sobre os Andes Centrais e o sul da Bacia Amazônica. Na troposfera inferior um baixo calor com atividade ciclônica desenvolve-se a leste dos Andes Centrais. Os Ventos Alísios que emanam da Célula de Alta Pressão do Saara ganham força e o transporte de umidade aumenta do Atlântico para o continente. Ao atingir os Andes tropicais, estes ventos são defletidos em direção a sudeste e alimentam um eficiente cinturão transportador de umidade para o sul do continente ao longo da encosta leste da Cordilheira dos Andes (Figura 5). O escoamento da Célula de Alta Pressão Boliviana como um fluxo de retorno superior de ar monçônico direcionado na direção norte-leste da Alta Boliviana e fazendo curva a leste em direção ao Norte da África, ao redor da Célula de Baixa Pressão do Nordeste. Tais observações são consistentes com os resultados de Gan *et al.* (2004), que apresentou que a temporada úmida do verão austral sobre a Bacia Amazônia Meridional é associada com um repentino estabelecimento de correntes ascendentes de ar vindos do leste e ventos de oeste de baixos níveis sobre a região (Vuille *et al.*, 2005).



**Figura 5.** Modelo conceitual do jato de baixos níveis ao leste dos Andes que transporta umidade da Amazônia (flecha azul) e do oceano Atlântico subtropical (flecha verde). Complexos convectivos de mesoescala (MCS).

**Fonte:** MARENGO *et al.* (2004)

De modo mais geral, as Temperaturas da Superfície do Mar (TSM) do Pacífico e Atlântico tropicais controlam a variabilidade da precipitação na Amazônia, e as anomalias da TSM do Atlântico influenciam a variabilidade da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). A ZCAS conecta processos atmosféricos em baixas latitudes com aqueles processos subtropicais e de latitudes médias e, sendo assim, é um mecanismo que permite, devido à dinâmica atmosférica interna de latitudes médias, influenciar diretamente a variabilidade climática do clima amazônico e vice-versa. A variação anual de precipitação parece estar relacionada, pelo menos indiretamente, à Oscilação do Atlântico Norte (OAN) porque os fortes ventos alísios do Atlântico que trazem umidade para a Amazônia estão associados com o deslocamento para o sul da Zona de Convergência Inter Tropical (ZCIT), a qual, por sua vez, está relacionada a uma distribuição anômala da TSM do Atlântico (Moura e Shukla, 1981; Nobre e Shukla, 1996; Nobre *et al.*, 2009).

As interações entre a atmosfera e a superfície terrestre foram propostas como um mecanismo dinâmico possível para a variância não explicada nas escalas temporais anuais e interanuais. Em escalas temporais interdecadais, a variabilidade na precipitação está relacionada à Oscilação Decadal do Pacífico (ODP), principalmente sobre porções ao sul, e ligada à Oscilação do Atlântico Norte (OAN). ODP representa um modo de variabilidade de longo prazo (escala interdecenal) do Oceano Pacífico de latitudes médias, onde o ciclo é de 20-30 anos (Nobre *et al.*, 2009).

Padrões regionais de precipitação dependem substancialmente dos balanços hídricos e da energia sobre a superfície, impulsionados pelos ciclos sazonais e diurnos de energia solar que, por sua vez, modulam a reciclagem de precipitação que responde por aproximadamente 25 – 30% da precipitação na Amazônia (Eltahir e Bras, 1996). Aparentemente, o ressecamento da superfície terrestre na estação seca é a causa principal do retardo do início da estação úmida subsequente. A oscilação de 30 a 60 dias é o principal modo da variabilidade intrassazonal. A variabilidade interanual do sistema hidroclimatológico está fortemente relacionada ao El Niño/Oscilação Sul (ENOS) (Nobre *et al.*, 2009).

Estudos realizados por Poveda e Mesa (1997), Marengo *et al.*, (1998, 2008a, 2008b), Ronchail *et al.* (2002) e Poveda e Salazar (2004), dentre outros, identificaram anomalias negativas na precipitação da Amazônia associada a eventos de ENOS e também a anomalias de TSM no Atlântico tropical. Esses estudos têm mostrado associações de algumas das maiores secas na Amazônia a: (a) à ocorrência de eventos intensos de El Niño; (b) ao forte aquecimento das águas superficiais do Atlântico Norte tropical durante as estações de verão-outono no Hemisfério Norte ou (c) a ambos. Eventos muito intensos do El Niño foram associados às secas extremas de 1925–1926, 1982–1983 e 1997–1998, e nos dois últimos eventos houve também um intenso aquecimento do Atlântico Norte tropical juntamente com o aquecimento do Pacífico equatorial (Nobre *et al.*, 2009).

Desde meados da década de 1970, acontecem fenômenos de El Niño mais intensos, e até mais frequentes, como são os eventos de 1982/83, 1986/87, o evento extenso de 1990/94 e o muito intenso de 1997-98 (Trenberth, 1999). Esta mudança de escalas decadais é explicada por Trenberth (1990) como uma mudança no regime de pressão e temperatura na superfície do mar, que alterou o clima regional desde 1975-76, cujos impactos podem ser observados até nos regimes de chuva na Amazônia (Marengo *et al.*, 2001). O aquecimento desde 1975-76 (0,19°C/década) é maior que a taxa de aquecimento durante o período 1910-45 (0,14°C/década). As altas temperaturas associadas ao El Niño, em 1997-98, são as mais intensas de todo o século. A frequência e intensidade de eventos El Niño são maiores desde meados dos anos 70 no contexto do período instrumental desde o século XIX. Eventos quentes associados ao El Niño foram mais frequentes, persistentes e intensos que os eventos frios de La Niña (Marengo, 2001).

A estação chuvosa na maior parte da Bacia Amazônia (ao sul do Equador) ocorre entre novembro e março, com auge entre dezembro e fevereiro. A estação seca ocorre entre maio e setembro. Na porção norte da Bacia, ocorre reversão das estações.

Marengo (2004) identificou que desde finais de 1920 a chuva na Bacia Amazônica apresenta pequenas tendências positivas, que não são estatisticamente significativas. Porém, o mais importante deste estudo é a

detecção da variabilidade interdecadal na chuva nas bacias norte e sul da Amazônia, que apresenta comportamentos distintos. De maneira globalmente regionalizada, a Bacia Amazônica apresenta uma fraca tendência negativa, enquanto que a chuva na Amazônia do Sul apresenta uma forte tendência positiva. Após o período de 1975-76, a Amazônia do Norte apresenta menos chuva em comparação com o período anterior, enquanto que a Amazônia do Sul apresenta maior chuva do que o período anterior a 1975-76. Isso evidencia uma regionalização distinta dentro da Bacia Amazônica quanto ao regime de chuvas (Marengo, 2004).

Satyamurty *et al.* (2010) realizou estudo com dados de 18 estações pluviométricas espalhadas pela Bacia Amazônica e coletadas durante oitenta anos. As tendências apresentaram-se negativas no extremo ocidente representadas pelas estações de laurê, Fonte Boa, Benjamin Constant, e Cruzeiro do Sul. À leste desta sub-região se encontram as tendências positivas das estações de São Gabriel da Cachoeira, Barcelos, Manaus, Coari e Tefé. Parintins, Itacoatiara e Manicoré as tendências das estações apresentam tendências de baixa e na parte mais oriental da bacia amazônica, as estações de Belém e Soure apresentam tendência de alta. Ou seja, sub-regiões de tendências decrescente e crescente são entremeadas de oeste para leste ao longo da bacia Amazônica Brasileira.

### 3 ISÓTOPOS EM ESTUDOS AMBIENTAIS E DO CLIMA

#### 3.1 ISÓTOPOS EM ESTUDOS AMBIENTAIS

Isótopos são espécies atômicas de um mesmo elemento químico que possuem massas diferentes, pelo fato de o número de nêutrons em seus núcleos ser distinto, ou seja, possuem o mesmo número de prótons (conhecido como número atômico,  $Z$ ), mas diferente número de nêutrons ( $N$ ) no núcleo atômico. Uma vez que a massa atômica ( $A$ ) é dada pela soma do número de prótons e do número de nêutrons, isótopos de um mesmo elemento terão diferentes valores de  $A$ . Os isótopos estáveis são assim chamados por não alterarem a massa ao longo de sua existência, diferentemente dos isótopos chamados de instáveis ou radioativos, que decaem (mudam suas massas) por emissão de energia ou partículas subatômicas.

Isótopos mais leves (com menor massa atômica) são mais abundantes na natureza, enquanto que os isótopos mais pesados são menos abundantes. Em estudos ambientais os isótopos mais importantes para estudo são os dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e enxofre.

Os primeiros estudos ambientais com isótopos estáveis ocorreram na década de 1930, quando Alfred Neir e colaboradores utilizaram-se do aprimoramento do espectrômetro de massas para usar os isótopos estáveis como traçadores ambientais. Até 1950, um grupo de trabalho associado a Harold Urey (líder de série de pesquisas com isótopos de hidrogênio) da Universidade de Chicago havia conseguido aprimorar a precisão dos espectrômetros em até 10 vezes, e até 1957, os colaboradores deste mesmo grupo haviam aumentado consideravelmente as possibilidades de utilização dos isótopos estáveis em estudos naturais, assim como estabelecido procedimentos rigorosos de correção e padronização de dados. Em 1961, Harmon Craig publica um artigo fundamental, em que descreve os fatores de correções analíticas e padronização dos resultados (Martinelli *et al.*, 2009).

### 3.2 ISÓTOPOS EM ESTUDOS DE PRECIPITAÇÃO

Em pesquisas hidrológicas, são estudados principalmente dois tipos de isótopos presentes nas moléculas de água: o oxigênio e o hidrogênio. Para o isótopo de oxigênio é utilizada a notação  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , enquanto que para o hidrogênio utiliza-se,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ , sendo que o hidrogênio neste caso passa a ser conhecido como deutério. A notação "delta por mil" é mais comumente usada e adotada pela comunidade científica para expressar os valores dos isótopos citados, e eles passam a ser expressos por  $\delta^{18}\text{O}$  para oxigênio e  $\delta\text{D}$  para o hidrogênio.

A composição isotópica (R) de um determinado elemento é apresentada pela fração entre o isótopo menos abundante e o mais abundante de um determinado elemento. A equação (1.1) apresenta esta razão, que geralmente é estabelecida pelo isótopo mais pesado sobre o mais leve.

$$\alpha = \frac{R_{\text{ssssssss}}}{R_{\text{psspsss}}} \quad \text{Eq. (1.1)}$$

Se a razão R é alterada por algum fenômeno, uma modificação na quantidade de isótopos pesados e leves presentes ocorre no elemento ou composto. Em uma reação substrato-produto,  $R_{\text{Substrato}}$  e  $R_{\text{Produto}}$  são as razões isotópicas do substrato e do produto, respectivamente. Como os isótopos leves e pesados possuem diferentes velocidades de reação, ao final da reação os valores de  $R_{\text{Substrato}}$  e  $R_{\text{Produto}}$  tendem a serem distintos. Sendo assim, pode-se definir o Fator de Fracionamento ( $\alpha$ ) como:

$$\alpha = \frac{R_{\text{ssssssss}}}{R_{\text{psspsss}}} \quad \text{Eq. (1.2)}$$

Valores de  $\alpha$  possuem valores que tendem a 1. Para conveniência de trabalho com tais valores, definiu-se o Fator de Enriquecimento Isotópico ( $\epsilon$ ), ou ainda, a Discriminação Isotópica ( $\Delta$ ), que pode ser representado por:

$$= (\alpha - 1) \quad \text{Eq. (1.3)}$$

Devido à dificuldade de interpretação direta dos valores absolutos da composição isotópica, trabalha-se com seu desvio em relação à razão R de um padrão. Dessa forma chegou-se à notação de  $\delta$ :

$$\delta = (R_{amostra}/R_{padrão} - 1) \quad \text{Eq. (1.4)}$$

Como os valores envolvidos são pequenos, convencionou-se multiplica-lo por mil, chegando-se a resultados dados “por mil”.

$$\delta (\text{‰}) = (R_{amostra}/R_{padrão} - 1)1000 \quad \text{Eq. (1.5)}$$

Onde “R” é a relação do isótopo pesado para o isótopo leve na amostra ou padrão. A abundância média dos isótopos mais leves para os mais pesados é de 1:500 para oxigênio e 1:6410 para hidrogênio. Um valor  $\delta$  positivo significa que a amostra possui mais do isótopo mais pesado do que o padrão; um valor de  $\delta$  negativo significa que a amostra contém menos do isótopo mais pesado do que o padrão. Existem muitas formas usadas para fazer comparações entre os valores de  $\delta$  de dois materiais.

- Mais alto vs. Mais baixo valor;
- Mais pesado vs. Mais leve (o material "mais pesado" é aquele com valor mais alto);
- mais/menos positivo vs. mais/menos negativo (i.e., -10‰ é mais positivo do que -20‰);
- enriquecido vs. empobrecido (lembre-se de indicar o isótopo está em falta; i.e., um material é enriquecido em  $^{18}\text{O}$  ou  $^{16}\text{O}$  relativo a algum outro material);

Destas comparações, as três primeiras são as mais utilizadas (Kendall e Caldwell, 1998)

As composições isotópicas são normalmente reportadas relativas a um padrão internacional. Amostras são analisadas em laboratórios de duas formas: utilizando-se de padrões internacionais ou usando padrões calibrados relativamente a padrões internacionais. Pequenas quantidades de padrões referência são disponibilizados com o objetivo de calibração pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) nos Estados Unidos, ou pela IAEA (International Atomic Energy Agency), localizada em Viena, na Áustria. O padrão mais utilizado em trabalhos relativos a isótopos de oxigênio e de hidrogênio é o VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), uma mistura de

água dos cinco oceanos, para a qual foi atribuído o valor 0‰. VSMOW é virtualmente idêntico ao agora-indisponíveis padrão SMOW. Contudo, o uso de VSMOW é preferido (e em alguns jornais é agora requerido) por causa de seus usos implicarem que as medições foram calibradas de acordo com as orientações da IAEA para expressão dos valores de delta relativos aos materiais e referência disponíveis nas escalas normalizadas per mil (Kendall e Caldwell, 1998).

Os vários isótopos dos elementos possuem algumas propriedades físico-químicas ligeiramente diferentes graças às diferenças de massa. Em determinadas situações estas diferenças podem influenciar no fracionamento dos isótopos em casos onde ocorra a dependência da massa. As propriedades da molécula com  $^{17}\text{O}$  são intermediárias comparadas com moléculas que possuem  $^{16}\text{O}$  ou  $^{18}\text{O}$ . Para elementos com números atômicos mais baixos essas diferenças de massa são grandes o bastante para muitos processos físicos, químicos, biológicos ou reações para fracionar ou modificar as proporções relativas de diferentes isótopos dos mesmos elementos em vários componentes. Dois tipos de fenômeno produzem fracionamento isotópico: reações de troca isotópica e processos cinéticos. As reações de troca isotópica podem ser vistas como um subconjunto das reações cinéticas isotópicas onde os reagentes e os produtos permanecem em contato em um sistema fechado, bem misturado de forma que um equilíbrio químico pode ser estabelecido. Nessas circunstâncias um equilíbrio isotópico também pode ser alcançado. A força de ligação de moléculas envolvendo diferentes espécies isotópicas é geralmente diferente, onde moléculas contendo isótopos mais pesados tendem a ser mais estáveis (maior energia de dissociação) do que moléculas com isótopos mais leves.

O equilíbrio das reações de troca isotópica envolve a redistribuição de isótopos de um elemento entre várias espécies ou componentes. Em equilíbrio, a taxa de reação de ida ou retorno de qualquer isótopo particular são idênticas. Isso não significa que as composições isotópicas dos dois componentes em equilíbrio são idênticas, mas apenas que as relações dos diferentes isótopos em cada componente são constantes. Durante reações em equilíbrio, o isótopo mais pesado geralmente torna-se enriquecido (preferencialmente acumula) na

espécie ou componente com maior estado de energia. Durante as mudanças de fases, a relação dos isótopos pesado-leve nas moléculas nas duas fases muda. Por exemplo, quando o vapor d'água condensa (um processo em equilíbrio), os isótopos mais pesados ( $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ ) tornam-se enriquecidos na fase líquida, enquanto que os isótopos mais leves tendem para a fase vapor. (Kendall e Caldwell, 1998)

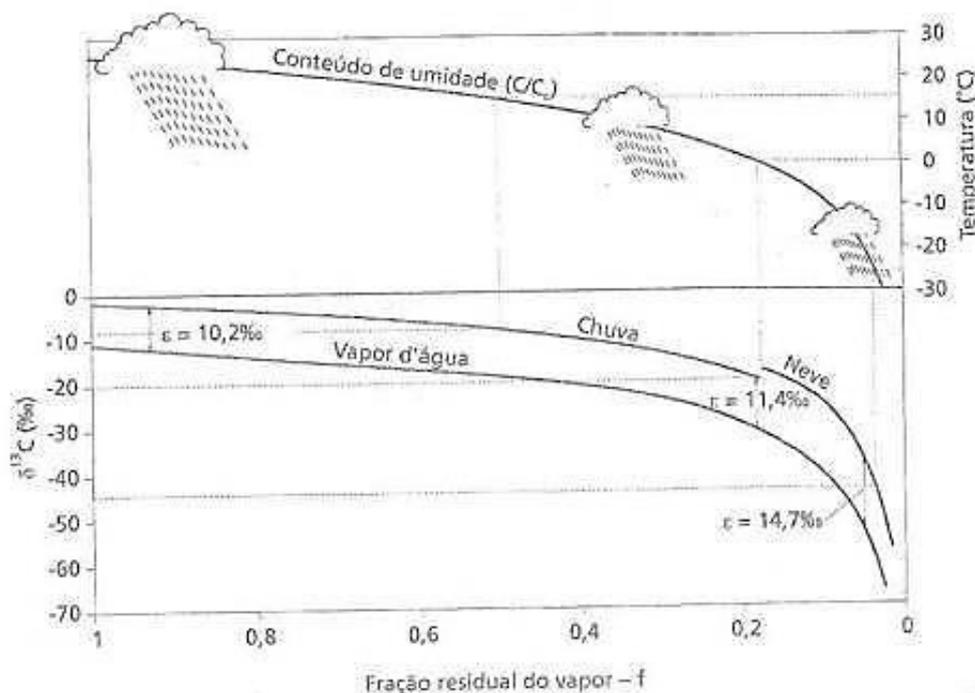
Os fracionamentos cinéticos isotópicos ocorrem em sistemas fora do equilíbrio isotópico onde as taxas de reação de ida e de volta não são idênticas. As reações podem, de fato, ser unidirecionais se os produtos da reação se tornarem fisicamente isolados dos reagentes. As taxas de reação dependem das relações das massas dos isótopos e de suas energias vibracionais; como regra geral, ligações entre os isótopos mais leves são quebradas mais facilmente do que as ligações fortes entre os isótopos mais pesados. Consequentemente, os isótopos mais leves reagem mais prontamente e tornam-se concentrados nos produtos, e os reagentes residuais tornam-se enriquecidos nos isótopos mais pesados (Kendall e Caldwell, 1998).

Importante mencionar o fracionamento de Rayleigh, que ocorre quando uma massa de ar é empobrecida no isótopo mais pesado por fracionamento em estado de equilíbrio para uma fase continuamente removida (Figura 6). Um clássico exemplo deste tipo de fracionamento é a condensação de água no interior de uma nuvem.

A equação que descreve o fracionamento de Rayleigh é:

$$R = R_0 f^{(\alpha-1)} \quad \text{Eq. (1.6)}$$

Onde  $f$  define a fração restante no corpo parental.



**Fig. 6** Esquema das alterações dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação à fração residual de vapor, segundo a equação de Rayleigh.

**Fonte:** Martinelli *et al.* (2009).

### 3.2.1 Condensação da água

A composição isotópica da umidade na atmosfera marinha é controlada por processos de interação ar-oceano como descritos em Craig e Gordon (1965), Merlivat e Jouzel (1979) e outros. Como as massas de ar se movem sobre os continentes e perdem água por liquefação, elas tornam-se empobrecidas das espécies isotópicas mais pesadas, como  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  e  $\text{HDO}$ , porque a fase líquida é enriquecida dos isótopos pesados em relação à fase vapor. A evolução da composição isotópica é adequadamente descrita pelo processo de Rayleigh naqueles casos em que o liquefação é o único fator de troca de umidade atmosférica (Dansgaard, 1964; Gat, 1980). Quando as composições de amostras de precipitação de todo o mundo são colocadas em comparação entre elas em gráficos de  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta\text{D}$ , os dados formam uma banda linear que podem ser descritas pela equação:

$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (\text{Eq. 1.7})$$

que é chamada de Reta Meteórica Mundial. A declividade de 8 porque este é aproximadamente o valor produzido pelo equilíbrio de Rayleigh da condensação da chuva à 100% de umidade. Este valor de 8 também é próximo da relação dos fatores de fracionamento de equilíbrio para isótopos de H e O à 25-30°C. Em equilíbrio, os valores de  $\delta$  da chuva e do vapor recaem ao longo da Reta Meteórica Mundial, mas separados pelos valores enriquecidos de  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  correspondentes à temperatura da base da nuvem onde a liquefação ocorreu (Kendall e Caldwell, 1998). No processo de condensação, ao passar da fase de vapor para líquido, o oxigênio e o deutério causam um determinado fator de fracionamento que varia com a temperatura. No entanto, a relação entre esses fatores é aproximadamente constante, em torno de 8‰. Assim sendo, teremos:

$$\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_O} \cong 8 \quad (\text{Eq. 1.8})$$

As chuvas coletadas nos mais diferentes locais do mundo caem sobre a Reta Meteórica Mundial.

O fato de a reta meteórica mundial ter uma intersecção próxima de 10 significa que a evaporação nos oceanos ocorre em condições de não-equilíbrio. Caso nenhum processo altere a composição da chuva depois de formada, a sua composição isotópica variará em cima da reta meteórica mundial.

O valor “d”, chamado de excesso de deutério, é calculado por meio da seguinte fórmula:

$$d = \delta D - \delta^{18}\text{O} \quad (\text{Eq. 1.9})$$

O valor pode ser interpretado como a intersecção de um ponto no diagrama  $\delta D \times \delta^{18}\text{O}$  que, obrigatoriamente, teria uma inclinação de 8. Valores d maiores que 10, pelo mesmo raciocínio feito para se chegar à reta meteórica mundial, indicariam a presença de uma água que passou por sucessivos processos de evaporação (Martinelli *et al.*, 2009).

### 3.2.2. Evaporação de água

Evaporação de fontes de superfície livre fracionam o hidrogênio e o oxigênio de forma que dependem de vários fatores ambientais diversos. Quanto maior a umidade, menor será a mudança de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  durante a evaporação.

Caso a evaporação ocorra em condições de equilíbrio, os mesmos valores de fracionamento utilizados na condensação serão válidos na evaporação. Isto, entretanto, não ocorre na maioria dos casos. A evaporação usualmente ocorre em condições de não-equilíbrio, principalmente devido à presença de vapor d' água na atmosfera, que não permite a ocorrência da evaporação em condições de equilíbrio. A fase líquida remanescente torne-se normalmente isotopicamente mais pesada, e a fase vapor, mais leve. Craig e Horibe, (1967) derivaram outra equação, muito mais complexa que a de Rayleigh, da qual fazem partes estimativas sobre difusão turbulenta na atmosfera e outras complicações. Essa nova equação fornece a mudança na composição isotópica de um corpo de água durante o processo de evaporação.

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta}{\delta} = \frac{h \delta_g - \delta_L + \varepsilon + (1-h)\eta}{1-h} \quad (\text{Eq. 1.10})$$

Essa equação é válida tanto para o oxigênio quanto para o hidrogênio. No entanto, os valores de  $\varepsilon$  são distintos para cada isótopo. Assim também o valor de  $\eta$  é diferente para cada isótopo, sendo que, para o oxigênio, vale 16‰ e para o deutério vale 32‰. O parâmetro  $h$  é a umidade relativa do ar,  $L$  e  $g$  são prefixos que indicam as fases líquida e gasosa, respectivamente, e  $f$  a fração de vapor remanescente. (Martinelli *et al.*, 2009)

### 3.3 EFEITOS SOBRE OS ISÓTOPOS EM PRECIPITAÇÃO

A precipitação e seus respectivos isótopos são afetados por alguns efeitos inerentes ao deslocamento e pela condição meteorológica do sistema de precipitação. De certa forma, as variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  estão relacionadas: sob condições de equilíbrio isotópico (e, conseqüentemente,

equilíbrio físico) relacionam-se de acordo com a linha da água meteórica, com declividade de 8 (GMWL – Global Meteoric Water Line, em inglês); se as condições são de não-equilíbrio, relacionam-se por processo cinético mais elaborado. Para trabalhos hidrológicos menos detalhados, geralmente assume-se que os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  estão relacionados em ambiente de equilíbrio.

A seguir, alguns dos efeitos que influenciam os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  em precipitação.

### 3.3.1. Efeito da Latitude ou da Temperatura Anual

O modelo de Rayleigh é aplicado para explicar brevemente a composição dos isótopos estáveis em precipitação em escala global fazendo-se, para isso, a inclusão dos seguintes processos:

- 1) a formação de vapor atmosférico por evaporação em regiões com as mais altas temperaturas de superfície do oceano (TSS).
- 2) a condensação progressiva do vapor durante o transporte para latitudes mais altas com temperaturas mais baixas.

O processo progressivo de liquefação baseou-se no modelo de fracionamento/condensação Rayleigh. Resulta em uma relação entre os valores médios observados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  da precipitação e a média das temperaturas superficiais em acordo razoável com os valores observados da rede global GNIP (Fig.7). O efeito da Latitude é de cerca de

$$\Delta\delta \approx -0,3\text{‰/grau de latitude} \quad (\text{Eq. 1.11})$$

Para estações costeiras e continentais da Europa e dos EUA, e mais de -2‰/grau de latitude na parte mais fria do continente Antártico (Gat, 2001).

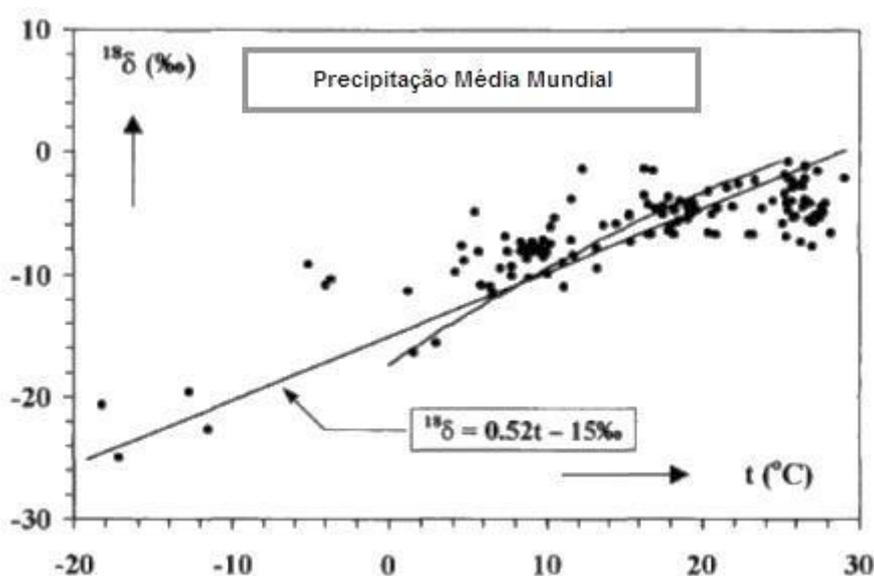
A relação observada entre as temperaturas mensais e a composição isotópica mostra-se muito dispersa e não linear, exceto no extremo norte. A correlação melhora tira-se a média ponderada. Baseando-se nas estações Europeias e do Atlântico Norte da rede GNIP, Yurstsever (1975) registrou a relação ( $t$  é a temperatura superficial em °C):

$$\delta^{18} = (0,521 \pm 0,014)t - (14,96 \pm 0,21)\text{‰} \quad (\text{Eq. 1.12})$$

Esta relação compara razoavelmente bem com a relação originalmente feita por Dansgaard (1964), para as estações do Atlântico Norte:

$$\delta^{18} = 0,695l - 13,6\text{‰} \quad (\text{Eq. 1.13})$$

Este modelo simples de cálculo para ambos,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ , leva à equação da Linha da Água Meteórica (MWL – Meteoric Water Line) e é também razoavelmente consistente com figura. 7. A relação é melhorada se a temperatura da superfície do solo for substituída pela temperatura da base das nuvens (Rindsberger e Magaritz, 1983).



**Figura 7:** Efeito da latitude ou da temperatura na precipitação, para estações costeiras, continentais e estações Antártica, relacionando  $\delta^{18}\text{O}$  e temperatura, em período de, pelo menos, uma década.

**Fonte:** Gat (2001).

Na escala média global a relação entre  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  parece ser satisfatoriamente descrita pela (GMWL). Regionalmente e por certos períodos (como nas estações do ano) podem ser encontradas, dependendo das condições de formação das fontes da água local de cada região (Gat, 2001). Na Figura 8 temos a relação entre os valores médios ponderados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das estações Antárticas, representadas também na Figura 6.

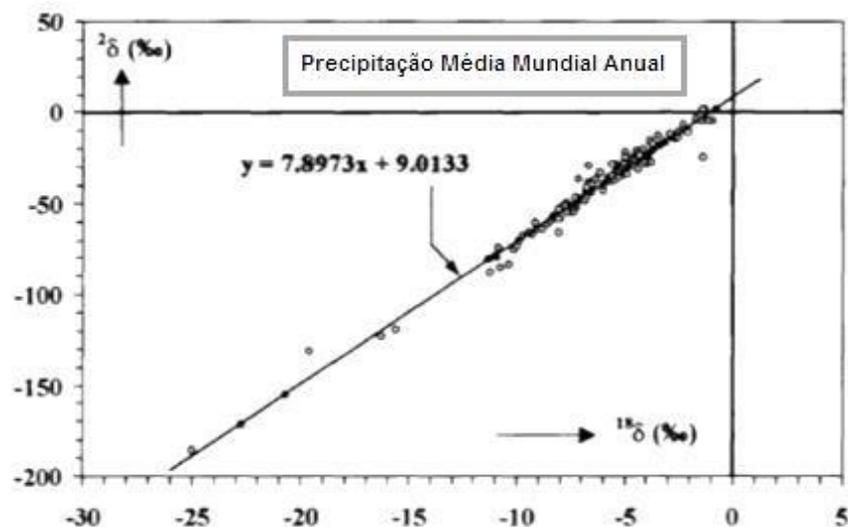


Figura 8: Relação entre os valores médios ponderados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das estações costeiras, continentais e estações Antártica

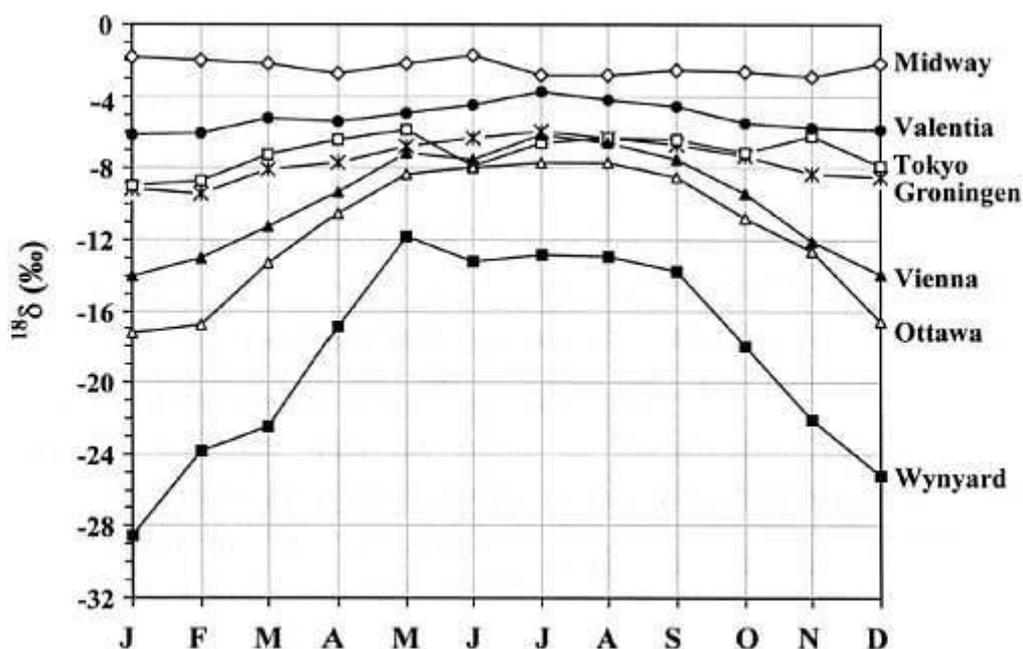
Fonte: Gat (2001)

### 3.3.2. Efeito da Sazonalidade

O Efeito da Sazonalidade ou Efeito Sazonal é a variação sazonal dos isótopos estáveis na precipitação perceptível em muitos locais de observação. As diferentes estações de monitoramento e captação de amostras apresentam sazonalidades muito diferentes, por exemplo, com amplitudes anuais de até 16 ‰ (-12‰ a -28‰) em Wynyard, Canadá (Fig.9). Além do efeito que a temperatura exerce dentro do Efeito da Sazonalidade, existem outros fatores importantes que exercem influência dentro desse fator. O tipo de precipitação, por exemplo, pode ser muito diferente entre as estações do ano. Durante o inverno, predominam precipitações estratiformes (causada por sistemas frontais, principalmente de ar frio, que geralmente trazem chuva distribuída de maneira uniforme sobre uma área maior) enquanto que no verão predominam as precipitações convectivas (ocorre em forma de chuvas ou chuviscos, com rápida mudança de intensidade, e em uma determinada área por um período de tempo relativamente curto, já que as nuvens convectivas limitam a extensão horizontal), extensão diferente da reciclagem de água, diferentes altitudes de fusão da água de precipitação, e diferente razão entre precipitação líquida (chuva) e sólida (neve, granizo) (Sodemann *et al.*, 2006).

Geralmente a dependência da temperatura de ambos valores de  $\delta$  é menor do que a mostrada pelo Efeito da Latitude, variando de cerca de  $0,5\text{‰} / ^\circ\text{C}$  para algumas estações em altas latitudes até  $0\text{‰} / ^\circ\text{C}$  para ilhas oceânicas tropicais.

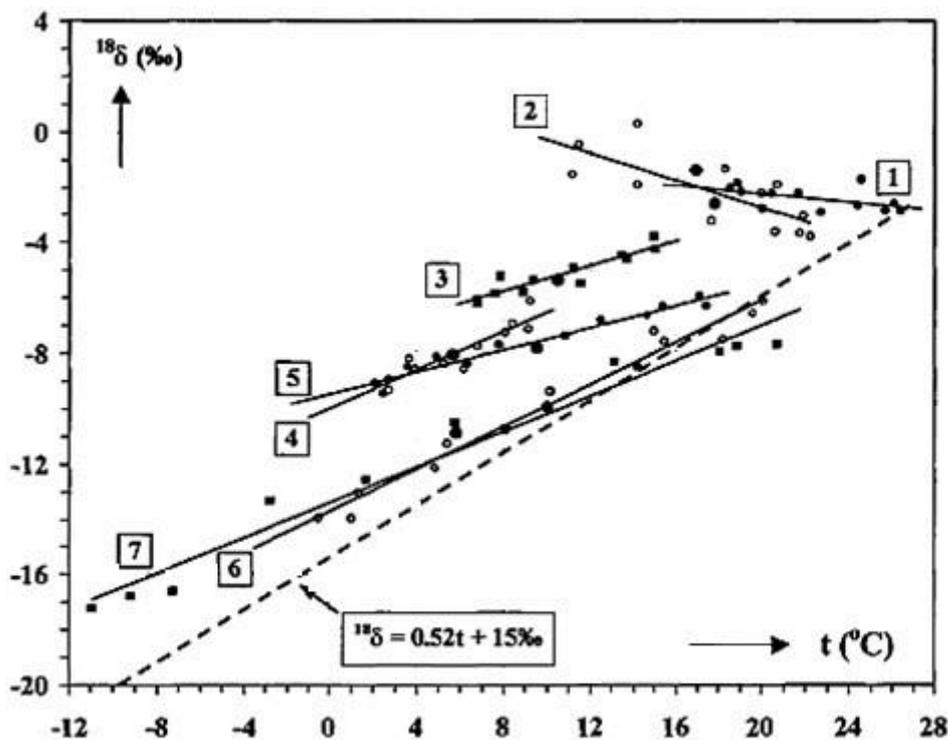
As variações sazonais dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  da precipitação são obrigatoriamente menores do que as variações de médias anuais com a latitude. Durante o inverno, a Temperatura de Condensação é mais baixa do que durante o verão. Contudo, o mesmo é verdade para a temperatura da região fonte do vapor. Tal efeito acaba parcialmente mascarando o Efeito da Temperatura local (Gat, 2001).



**Figura 9:** ciclo sazonal de  $\delta^{18}\text{O}$  em estações GNIP do Hemisfério Norte.

**Fonte:** Gat (2001)

Estações situadas em um ambiente continental mediano geralmente retratam uma mudança sazonal na composição isotópica da precipitação. Estas variações estão correlacionadas com a temperatura, na maioria dos casos. Nas ilhas tropicais, por outro lado, onde a região de origem do vapor coincide essencialmente com a região de precipitação ( $T = T_0$ ) a dependência da temperatura quase desaparece, como é mostrado na Fig.10. Se as médias ponderadas de precipitação mensal ao longo de um grande número de anos é considerada a relação ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ) é muito próxima à da linha de Água Meteorica Global (Fig.11).



**Figura 10:** Comparação entre Efeito da Latitude e Efeito da Temperatura no  $\delta^{18}\text{O}$  em precipitação. Os números na figura indicam as estações 1-Midway, Oceano Pacífico; 2-Pretória, África do Sul; 3-Valentia, Irlanda; 4-Satnley, Ilhas Malvinas; 5-Groningen, Holanda; 6-Veina, Áustria; 7-Ottawa, Canadá.

**Fonte:** Gat (2001)

Os fatores mais pronunciados que determinam o deslocamento de dados mensais em qualquer estação a partir de uma relação água meteórica clássica são:

1) diferentes características da fonte da umidade, seja devido à variação sazonal das condições meteorológicas sobre o oceano, ou diferente localização das regiões de origem. Isso basicamente corrige uma série de linhas de água meteórica paralelas, para cada uma das temporadas.

2) enriquecimento por evaporação nas gotas que caem abaixo da base da nuvem, eficaz durante os meses quentes e secos quando quantidades de chuva são pequenas. Esta chuva parcialmente evaporada é caracterizada por relativamente maior valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e a levemente negativos valores de excesso de d.

3) valores elevados do parâmetro – excesso de d associado com neve ou granizo (Jouzel e Merlivat, 1984). Estes acontecimentos são também associados com valores isotópicos muito empobrecidos.

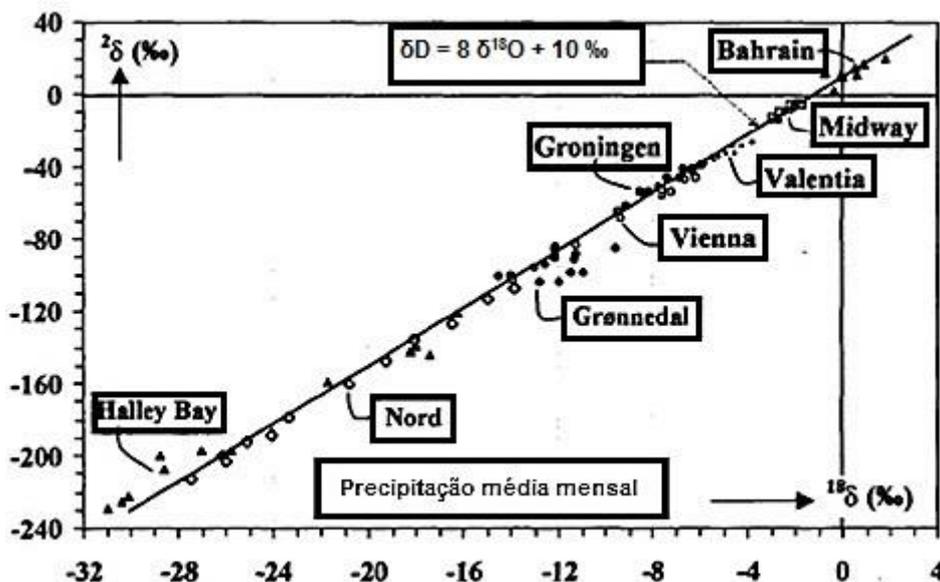


Figura 11: Influência Sazonal em  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ .

Fonte: Gat (2001)

### 3.3.3. Efeito da Altitude

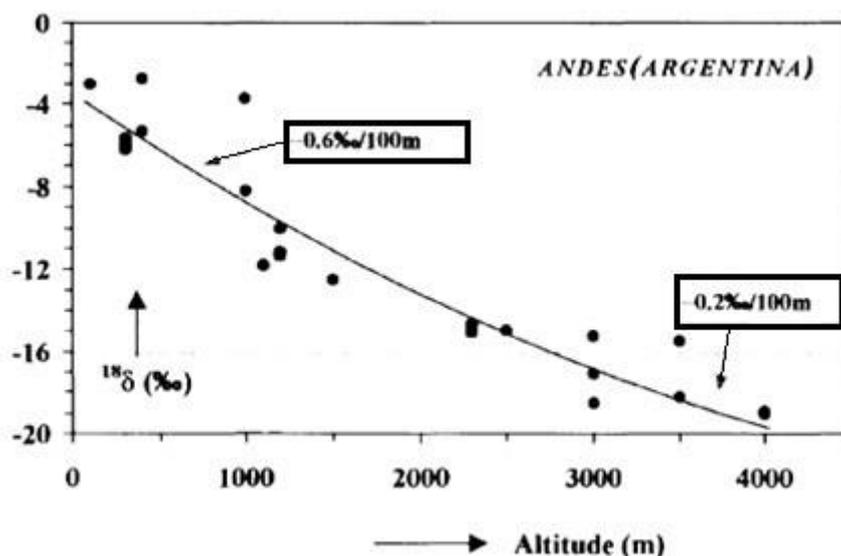
Como regra, a composição isotópica da precipitação muda com a altitude do terreno e se torna cada vez mais empobrecido em  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  em altitudes mais elevadas. Isso permitiu uma das aplicações mais úteis em hidrologia isotópica, ou seja, a identificação da altitude em que a recarga ocorre.

Este Efeito da Altitude está relacionado com a temperatura, porque a condensação é provocada pela queda de temperatura, ocasionada pelo aumento da altitude. Devido à diminuição da pressão com a altitude crescente (-1,2% / 100 m), a diminuição de temperatura é necessária para se atingir a pressão de vapor de água saturado do que para a condensação isobárica. (Gat, 2001)

A redução varia entre -0,1 e -0,6 ‰ / 100 m, no oeste dos EUA e no Chile pode ser de até -4 ‰ / 100 m (Gat, 2001). As razões para este efeito da altitude são, novamente, complexas. O efeito pode estar diretamente

relacionado com a diminuição da pressão de saturação do vapor que ocorre com a altitude, ou seja, quando a precipitação se forma orograficamente e a condensação ocorre em diferentes níveis altitudinais. Além disso, a dependência da temperatura com os fatores de fracionamento entra em jogo. No entanto, o equilíbrio das gotas de chuva é diferente para diferentes altitudes, e a altura da camada de fusão pode ser de significativa influência em terrenos altamente orográficos. Finalmente, diferentes padrões de transporte podem governar a umidade convectiva em diferentes altitudes (Sodermann *et al.*, 2006).

O efeito observado em  $^{18}\text{O}$  geralmente varia entre  $-0,1\text{‰}$  e  $-0,6\text{‰}/100\text{m}$  de altitude e frequentemente diminui com o aumento da altitude (Vogel *et al.*, 1975) (Fig.12). Os valores nesta faixa também foram relatados para as regiões montanhosas da Checoslováquia (Dinçer *et al.*, 1970), Nicarágua (Payne e Yurtsever, 1974), a Grécia (Stahl *et al.*, 1974), Camarões (Fontes e Olivry, 1977), Itália (Bortolami *et al.*, 1979) e Suíça (Siegenthaler e Oeschger, 1980).



**Figura 12:** Efeito da Altitude na encosta dos Andes

**Fonte:** Gat (2001)

Friedman *et al.* (1964) registraram dados sobre o efeito de altitude, em  $^2\text{H}$ , mostrando grosseiramente uma variação de  $-4\text{‰}/100\text{m}$  para a região costeira do oeste dos Estados Unidos, enquanto Moser *et al.* (1978) registra

valor de  $-2,5 \text{ ‰} / 100\text{m}$ , observada no sudoeste da Alemanha e valores que variam de  $-1 \text{ ‰} / 100\text{m}$  a  $-4 \text{ ‰} / 100\text{m}$  para Chile (Moser et al., 1972).

### 3.3.4 Efeito da Quantidade

Dansgaard (1964) observou uma relação entre a quantidade de precipitação e  $\delta^{18}\text{O}$ . Por exemplo, as fortes chuvas tropicais muito no momento da passagem da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), caracterizada por enormes nuvens e fortes correntes descendentes, podem ser extremamente empobrecido em  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ , em uma grandeza de até  $-15 \text{ ‰}$ . Características semelhantes, embora com efeitos menores, são observados na precipitação que geram temporais. Estações com elevadas quantidades anuais de precipitação podem, em algumas ocasiões, apresentar empobrecimento significante nas relações isotópicas. Este efeito quantidade é encontrado, em especial, em áreas afectadas por ZCIT, bem como em furacões e, em menor grau, em outros regimes de precipitação convectivos. Os valores altamente empobrecidos nas precipitações mais fortes estão fisicamente relacionados com o baixo equilíbrio da água da chuva devido às grandes gotas e à alta umidade relativa abaixo de nuvens convectivas, e finalmente, à reciclagem da precipitação (por exemplo, na Bacia do Amazonas) (Sodermann *et al.*, 2006).

Em outros casos (isolados) efeitos de quantidade não são consistentes e parecem depender das condições meteorológicas no momento da precipitação. Na porção leste do Mediterrâneo, por exemplo, alguns dos maiores eventos de precipitação resultam de massas de ar, cuja origem difere da precipitação habitual de inverno e que mostram valores isotópicos bastante enriquecidos, em comparação com o resto da precipitação.

Entre as estações das ilhas, onde as variações de temperatura são pequenas, uma dependência de  $\delta^{18}\text{O}$  com a intensidade da chuva é observado para a ampliação de  $-1.5 \text{ ‰} / 100\text{mm}$  da precipitação mensal. Verifica-se que se isto é levado em conta, a correlação da temperatura é melhorada.

Por outro lado, pequenas quantidades de chuva são enriquecidas nos isótopos pesados ao longo das linhas de evaporação, especialmente nas regiões mais áridas. Este efeito obviamente resulta da evaporação das gotas

de chuva quando da sua queda no solo. No entanto, nenhum outro efeito da quantidade consistente é anotado para excesso de intensidade de chuva de cerca de 20 mm/mês. A conclusão é que se deve abster-se de generalizações e explorar o Efeito da Quantidade local individualmente, em cada caso, pela execução de um programa de amostragem especial.

### 3.3.5 Efeito da Continentalidade

A precipitação sobre o oceano possui as características de um primeiro condensado do vapor. A maioria dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  apresenta pequena variação, entre -0 ‰ e -5 ‰ com pouca variação sazonal em muitos casos, e a falta de uma clara correlação com a temperatura (Dansgaard , 1964; Rozanski *et al.*, 1993). O mesmo é verdadeiro para os valores  $\delta^2\text{H}$ . Há uma grande variabilidade do valor do excesso de deutério, especialmente perto das principais regiões de origem da umidade atmosférica. Isto é obtido através da observação da MWL (com inclinação de 8) (Gat, 2001).

Algumas características aparentemente anômalas do conjunto de dados marinhos (ou seja, alguns valores isotópicos relativamente empobrecidos) podem ser explicadas, por um lado, pela intensa mistura vertical na coluna de ar de nuvens tropicais na presença da ZCIT. O Efeito da Quantidade, ou seja, uma correlação do empobrecimento dos isótopos pesados com a quantidade de chuva é explicado por outro lado, pela troca isotópica preferencial das gotículas menores, que são predominantes em chuvas fracas, com a umidade próxima da superfície. Chuvas mais pesadas, por outro lado, mantém os valores isotópicos empobrecidos de dentro das nuvens (Gat, 2001).

Em geral, relações isotópicas diminuem com o aumento da distância da costa. Os exemplos mais proeminentes são transectos de Valencia para os Montes Urais, que mostram um decréscimo de -12 ‰ em  $\delta^{18}\text{O}$  a uma distância de 5000 km (Rozanski *et al.*, 1993). No entanto, o efeito no verão é de apenas cerca de um quarto do efeito no inverno. Eichler (1964) atribuiu isso à re- evaporação da chuva de verão. Novamente, vários fatores contribuem para

este efeito continentalidade. Como quando um sistema de precipitação se move para o interior do continente, as precipitações ficam cada vez mais empobrecidas, como ocorre com o vapor de água restante. Além disso, a umidade terrestre empobrecida pode ser reciclada e ainda contribuir para relações isotópicas empobrecidas. A amplitude de temperaturas anuais aumenta com o aumento continentalidade, o que influencia a sazonalidade das temperaturas de condensação e, portanto, fatores de fracionamento. A contribuição de sistemas convectivos de precipitação pode aumentar ainda mais para o interior do continente. Finalmente, a sazonalidade de precipitação pode ser diferente, e, o que leva a um sinal isotópico mais empobrecido, uma maior fração da precipitação sólida pode ser depositada em locais durante o inverno continental. O efeito continental é, portanto, fortemente interligado com o efeito sazonal (Sodemann *et al*, 2006).

## 4 MÉTODOS E TÉCNICAS

A coleta de amostras de água da chuva na cidade de Porto Velho, em Rondônia foi o primeiro passo realizado no trabalho da análise de dados. Esta coleta foi realizada na sede do Serviço Geológico do Brasil, a CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). Para a coleta das amostras foi realizada a captação em pluviômetro próprio para esta finalidade, onde a água coletada durante a chuva fica devidamente armazenada. Para o armazenamento correto é utilizado óleo de vaselina para evitar a evaporação. Posteriormente, essas amostras, que foram recolhidas mensalmente, entre os meses de outubro de 2013 e maio de 2014, foram transferidas para um recipiente menor, de forma a minimizar o fracionamento isotópico, para ser transportada para Porto Alegre e analisadas. De posse das amostras, foi aplicado o método de espectroscopia por tempo de decaimento em cavidade.

Para realização da medida dos isótopos de oxigênio nas amostras coletadas foi utilizado o método de espectroscopia por tempo de decaimento em cavidade, disponível no laboratório do CPC (Centro Polar e Climático) no Campus do Vale da UFRGS. O método consiste em analisar o espectro de absorção de energia de molécula gasosa em cavidade.

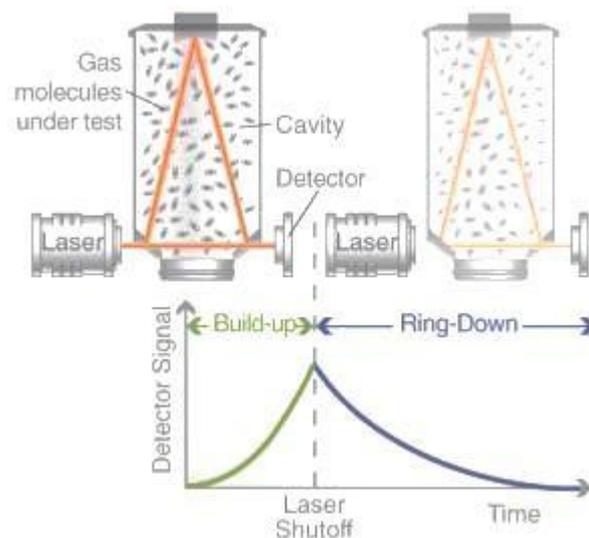
Quase toda a molécula gasosa possui um espectro de absorção de energia único e característico na região do infravermelho próximo. Quando exposto a pressão sub atmosférica, o espectro consiste em linhas bem espaçadas e com comprimentos de onda conhecidos. Devido a isso, cada espécie gasosa pode ser determinada com a quantificação da absorção, medido pela altura de um pico de absorção específico.

Nos espectrômetros de infravermelho convencionais, os gases presentes em quantidades traço (quantidades da ordem de partes por milhão ou partes por bilhão) fornecem absorção muito baixa para serem medidos, limitando a sensibilidade em partes por milhão (ppm), nos melhores cenários. A Espectroscopia por Tempo de Decaimento em Cavidade (CRDS, na sigla em inglês) evita essa limitação de sensibilidade usando um caminho de muitos quilômetros de comprimento. Fazendo isso, é habilitado o monitoramento de

gases em segundos até níveis de leitura de partes por bilhão (ppb) e, em certos casos, em partes por trilhão (ppt).

No CRDS (Figura 13) o feixe de laser (obtido a partir de um diodo de mono frequência) entra em uma cavidade com dois ou mais espelhos de alta reflexão. Os analisadores usam cavidades de três espelhos para suportar a viagem contínua da onda de luz. Isso fornece relação sinal-ruído superior quando comparada com uma cavidade de dois espelhos. Quando o laser está ligado, a cavidade é rapidamente preenchida com a luz circulante do laser. Um fotodetector sensível a pequenas quantidades de luz produz um sinal que é diretamente proporcional à intensidade de luz na cavidade, a partir de um vazamento de luz por uma abertura em um dos espelhos.

Quando o fotodetector atinge a condição de medida (em alguns décimos de microssegundos), a onda contínua do laser é abruptamente desligada. A luz que já está dentro da cavidade continua a circular entre os espelhos (aproximadamente 100.000 vezes), mas devido à refletividade dos espelhos não ser perfeita, pois atinge 99,999%, a intensidade da luz na cavidade decai de forma exponencial com o tempo (Figura 14). Esse decaimento, chamado “ring down”, é medido em tempo real pelo fotodetector e o período de tempo para o decaimento é dado apenas em função da refletividade dos espelhos quando o valor atinge zero, quando a cavidade encontra-se sem luz. Considerando que a cavidade do espectrômetro tem apenas 25 cm de comprimento, o caminho efetivo da luz dentro desta pode ser superior a 20 quilômetros.

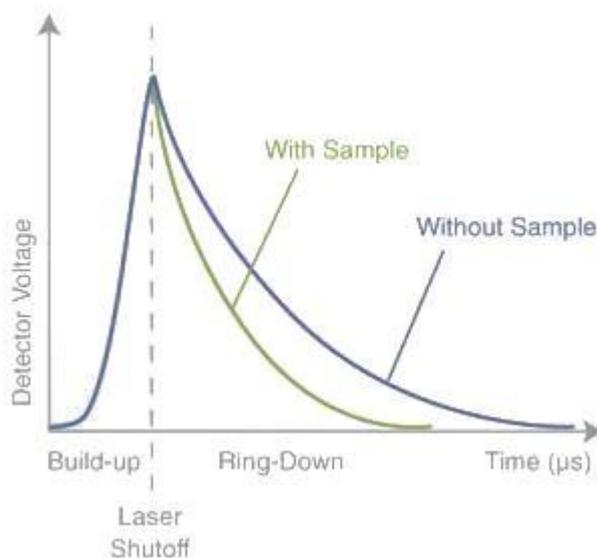


**Figura 13:** Espectroscopia por tempo de decaimento em cavidade.

**Fonte:** [http://www.picarro.com/technology/cavity\\_ring\\_down\\_spectroscopy](http://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy),

Acessado em 19/06/2015

Se uma espécie gasosa que absorve a luz do laser é introduzida dentro da cavidade, obtemos um segundo mecanismo de perda, ou absorção. Isso acelera o decaimento, se comparado com a ausência do gás de interesse. O espectrômetro calcula automaticamente e continuamente o tempo de decaimento na cavidade com e sem absorção do gás de interesse, produzindo medidas quantitativas precisas de qualquer perda de luz dentro da cavidade que possa ocorrer ao longo do tempo e permite discriminar a perda devido a absorção dos espelhos. Os dados de concentração finais são robustos porque são determinados em função da diferença entre esses dois tempos de decaimento, gerados sob mesmas condições analíticas e, logo, não sofrem com flutuações na intensidade do laser.



**Figura 14:** Gráficos de análise em espectroscopia por tempo de decaimento em cavidade.

**Fonte:** [http://www.picarro.com/technology/cavity\\_ring\\_down\\_spectroscopy](http://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy),

acessado em 19/06/2015

Ao se realizar a medição de isótopos de Oxigênio, o cálculo da razão isotópica (ou seja, a razão entre a medição e o padrão utilizado) se dá através da seguinte equação:

$$\delta = \frac{R - R_0}{R_0}$$

Onde

$\delta$  = medida de enriquecimento ou de empobrecimento de um isótopo em uma amostra. Como normalmente é da ordem de 0,001 se expressa seu valor em partes por mil, ou  $\delta\%$ , multiplicando-se seu valor por  $10^3$ .

R = razão isotópica da amostra

$R_0$  = razão isotópica padrão

Em um segundo momento, foram obtidos os dados de análise isotópica disponibilizada pela IAEA (*International Atomic Energy Agency*), onde o ponto de Porto Velho-RO é disponibilizado <https://www.iaea.org/>. Estes dados foram utilizados em comparativo com os dados obtidos a partir das análises

laboratoriais das amostras obtidas em Porto Velho-RO. Os dados disponibilizados para esta cidade foram os dados do biênio 1989-1990.

Em uma terceira etapa, foi consultado o INMET (Instituto Nacional de Meteorologia), para obter dados meteorológicos de temperatura e pluviosidade a fim de relacionar tais dados às medidas isotópicas. De posse das medidas realizadas em laboratório e dos dados obtidos junto à IAEA, foi feita a comparação de dados para análise das semelhanças e diferenças das condições climáticas em dois períodos distintos.

Através destas relações entre os dados isotópicos e os dados meteorológicos, busca-se traçar um perfil comportamental da ocorrência de chuvas em um dado período de tempo que compreende a temporada chuvosa na Amazônia, quando o maior aporte de água abastece a maior bacia brasileira.

As medições dos isótopos de  $^{18}\text{O}$  /  $^{16}\text{O}$  apresentam a abundância isotópica, que é registrada em notação de  $\delta$  em partes por mil (‰), onde:

$$\delta = \left( \frac{R}{R_S} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$R_A$  é a relação molar entre o isótopo mais raro e o isótopo mais abundante ( $\text{D}/^1\text{H}$  ou  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ), e  $R_S$  é a relação molar da amostra de interesse e um padrão internacional. O padrão internacional tanto para a análise de isótopo estável de hidrogênio quanto para isótopo estável de oxigênio é o *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW), já citado anteriormente.

O modelo de espectrômetro utilizado para análise dos isótopos estáveis é o PICARRO L2130i (Figura 15). Seu funcionamento básico está descrito no início desta seção.

As amostras, armazenadas em refrigerador à  $-27^\circ\text{C}$  são descongeladas e alocadas em recipiente de 2,0 mL de volume. Para isso utiliza-se seringa equipada com filtro *Millipore Express (PES) Membrane* de  $0,22\ \mu\text{m}$  de tamanho de poro (Figura 16), para retenção de qualquer partícula sólida maior que este diâmetro, o que pode prejudicar as leituras e também o equipamento.



**Figura 15:** Espectrômetro tipo CRDS Picarro LD 2130i

**Fonte:** arquivo pessoal

As amostras são introduzidas no espectrômetro por um amostrador PAL SYSTEM HTC-xt que utiliza-se de uma seringa para apanhar um volume de amostra de um frasco de 2,0 mL. Cada uma das amostras é analisada cinco vezes (cinco injeções consecutivas) a fim de se evitar o “efeito memória”, que é o desvio na análise provocado por resquícios da amostra anteriormente analisada no mesmo equipamento. Para o cálculo, entretanto, são utilizadas apenas as duas últimas injeções realizadas para cada amostra, para realmente minimizar ao máximo possíveis desvios de leitura e para melhor “ambientar” o sistema com a amostra em análise.



**Figura 16:** Filtro Millipore utilizado na preparação da amostra.

**Fonte:** arquivo pessoal

Junto às amostras de análise, são colocados padrões internos do Laboratório do CPC, que foram normalizados a partir de padrões internacionais VSMOW. Para este trabalho foram utilizados os padrões DEPLAT22, DEPLAT23, ULW21, ULW22, ULW23, ULW26, LUA 21, PRT21, PRT22. Tais padrões foram selecionados por apresentarem valores de isótopos mais próximos às ordens de grandeza dos valores de água provenientes da Bacia Amazônica.

A sequência de análise baseia-se nas recomendações do fabricante do equipamento. A partir disso, montou-se a sequência da seguinte forma: amostras-padrões (DEPLAT23, ULW23, ULW26), oito amostras-teste (com valores desconhecidos), duas amostras de checagem (LUA21, PRT21), oito amostras-teste (com valores desconhecidos), cinco amostras de checagem (DEPLAT22, ULW21, ULW22, LUA22, PRT22). Utilizou-se a metodologia de análise e de calibração original sugeridas pela PICARRO e os materiais de referência são utilizados para construir uma curva de calibração. (Godoy *et al.*, 2012) As análises geram arquivos digitais que podem ser analisados matematicamente em software EXCEL. Amostras de checagem (LUA21, PRT21,) foram utilizadas para validar cada sequência de amostras-teste e para construir um gráfico de controle, onde as amostras de checagem representam uma amostra analisada várias vezes. (Godoy *et al.*, 2012)

O processo de análise de cada amostra utiliza o tempo de 9 minutos, onde inclui-se o tempo de captação da amostra por seringa, injeção da amostra no módulo de evaporação, transferência para a câmara de análise, o desenvolvimento da análise propriamente dita e a evacuação da amostra da câmara de análise, com 5 repetições deste processo. O tempo total de análise desta amostragem foi de 24 horas.

No cálculo das amostragens é realizada também uma conferência estatística através do Coeficiente de Determinação ( $R^2$ ) a fim de verificar o ajustamento dos dados ao modelo de cálculo utilizado. O coeficiente de determinação é simbolizado por  $R^2$  e indica quanto da variação total é comum aos elementos que constituem os pares analisados. Assim, a qualidade da regressão é indicada por este coeficiente.

$$R^2 = \text{Variação explicada de Y} / \text{Variação total de Y} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Lembrando que, em uma variação entre 0 e 1, quanto mais próximo o valor de  $R^2$  ficar de 1, mais ajustado os valores calculados estarão ao modelo utilizado e maior será a validade da regressão. Isso ocorre porque o  $R^2$  é a porcentagem da variação da variável de resposta explicada pela relação com uma ou mais variáveis preditoras. Nos conjuntos de dados onde foi aplicado este recurso estatístico eles se alinham ao modelo utilizado com acurácia de, pelo menos, 98%.

Para o tratamento dos dados gerados em laboratório, foi utilizado o Software Microsoft Office Excel versão 2010. Foi criada planilha com dados gerados na análise laboratorial a fim de comparação com outros dados isotópicos (IAEA) e correlação com dados de Temperatura e Pluviosidade.

Para realizar-se a correlação dos dados de medida isotópica e os dados de temperatura e pluviosidade foi utilizada a Correlação de Pearson. Duas variáveis apresentam uma correlação linear quando os pontos do diagrama de dispersão se aproximam de uma reta. Essa correlação pode ser positiva (para valores crescentes de X, há uma tendência a valores também crescentes de Y) ou negativa (para valores crescentes de X, a tendência é observarem-se valores decrescentes de Y). O coeficiente de correlação linear, também chamado de covariância normalizada e representado por  $\rho$ , é expresso por:

$$\rho_{x,y} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

onde,  $\sigma_{x,y}$  é a covariância entre as variáveis X e Y;  $\sigma_x$  e  $\sigma_y$  são os desvios-padrão das variáveis X e Y, respectivamente.

Este coeficiente é adimensional e varia de -1 a +1. Caso os dados se alinhem perfeitamente ao longo de uma reta com declividade positiva teremos a correlação linear positiva perfeita com o coeficiente de Pearson igual a 1. A correlação linear negativa perfeita ocorre quando os dados se alinham perfeitamente ao longo de uma reta com declividade negativa e o coeficiente de correlação de Pearson é igual a -1.

Os valores intermediários apresentam a seguinte classificação:

- se  $0,00 < \rho < 0,30$  , existe fraca correlação linear;
- se  $0,30 \leq \rho < 0,60$  , existe moderada correlação linear;
- se  $0,60 \leq \rho < 0,90$  , existe forte correlação linear;
- se  $0,90 \leq \rho < 1,00$  , existe correlação linear muito forte.

Dentre os fatores que afetam a intensidade do coeficiente de correlação  $\rho$ , bem como a precisão ao estimar a correlação  $\rho$ , podem ser citados o tamanho da amostra, principalmente quando é pequena, os *outliers* (valores discrepantes), a restrição da amplitude de uma das variáveis ou de ambas e erros de medidas. Os *outliers* afetam o coeficiente de correlação, principalmente quando a amostra é pequena. Quando a amostra é grande, eles têm menor efeito sobre o coeficiente de correlação. Estes podem ser detectados na análise exploratória de dados, através de teste e gráficos próprios. (Sachiko, 2004)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise realizada nas amostras vindas de Porto Velho-RO resultou nos valores do Quadro 1.1.

Quadro 1.1: Datas das amostragens e valores de isótopos de  $^{18}\text{O}$  para Porto Velho-RO.

Data da amostragem	Mês relativo da amostra	Valor de $\delta^{18}\text{O}$ (‰)
01/10/2013	Setembro/2013	0,48
01/11/2013	Outubro/2013	-1,00
03/12/2013	Novembro/2013	-6,44
02/01/2014	Dezembro/2013	-4,93
01/02/2014	Janeiro/2014	-4,02
28/02/2014	Fevereiro/2014	-10,58
01/04/2014	Março/2014	-8,82
01/05/2014	Abril/2014	-8,04

Os resultados obtidos nestas amostragens fazem referência a características das chuvas do mês anterior à data da coleta da amostra, uma vez que o equipamento ficou recolhendo amostras pluviométricas durante todo o mês anterior ininterruptamente, até a data da coleta.

Para realizar comparativo de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  medidos pela IAEA, se acessou os dados medidos pela Agência de Energia Nuclear disponíveis em seu site, acessada através do site [http://www.univie.ac.at/cartography/project/wiser/gui/gnip\\_all\\_index.php?sid=jose\\_kelso\\_hotmail\\_com&start\\_gnip=1%27,%27gnip\\_win%27,%29;%22](http://www.univie.ac.at/cartography/project/wiser/gui/gnip_all_index.php?sid=jose_kelso_hotmail_com&start_gnip=1%27,%27gnip_win%27,%29;%22). Os dados são referentes ao período entre os anos de 1989 e 1990. Foram coletados na estação Código OMM 8282500 (coordenadas: Lat. -8,77°, Long. -63,2° e Altitude 105m) e analisados no Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, em Piracicaba. De posse destes dados, comparando-se os valores medidos pela IAEA aos valores medidos na amostragem e considerando-se os respectivos meses trabalhados, chega-se aos resultados presentes no Quadro 1.2.

Quadro 1.2: Comparativo dos valores  $\delta^{18}\text{O}$  da IAEA em 1989-1990 e da amostragem realizada em Porto Velho-RO em 2013-2014

Mês	Valores IAEA 1989-1990 (‰)	Valores Amostras 2013-2014 (‰)
Setembro	- 0,90	0,48
Outubro	- 2,78	- 1,00
Novembro	- 5,90	- 6,44
Dezembro	- 3,92	- 4,93
Janeiro	- 7,46	- 4,02
Fevereiro	- 6,34	- 10,58
Março	- 5,09	- 8,82
Abril	- 6,16	- 8,04

Os valores apresentam certa proporcionalidade em suas grandezas, porém todos demonstram variações. Em um intervalo de 24 anos existente entre as amostragens, houve variações, não só sazonais, mas na grandeza dos valores medidos em uma mesma cidade. A relação entre os valores apresenta uma Correlação de Pearson ( $\rho$ ) de 0,73, o que significa uma forte correlação entre os resultados medidos no teste com os resultados verificados em 1989-1990. O Gráfico 1.1 apresenta os valores.

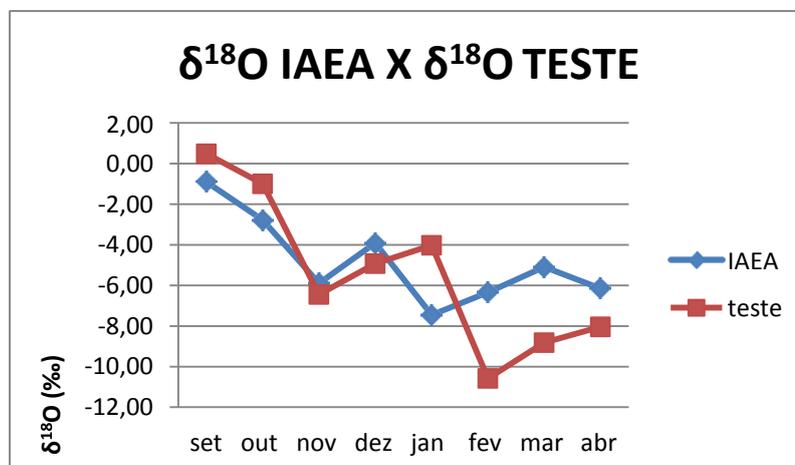


Gráfico 1.1: Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da IAEA em 1989-1990 e da amostragem realizada em Porto Velho-RO em 2013-2014

Mesmo para um período temporal que difere em 24 anos, onde muitas modificações no uso e ocupação do solo poderiam afetar significativamente no regime de chuvas da região [lembrando que cerca de 50% da pluviosidade

local provém da umidade interna do sistema (Marques *et al.*, 1977)], as chuvas não apresentaram significativa modificação. Marengo (2004) apontou para modificação para o regime de chuvas na Bacia Amazônica a partir do biênio 1975-76, inclusive classificando a bacia em porções Norte e Sul. Em seu trabalho, entretanto, identificou que, desde o final dos anos 1920 a Bacia Amazônica apresenta pequenas tendências positivas nas chuvas, mas que não são estatisticamente significativas. Os resultados isotópicos, com proporcionalidade considerável na comparação dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em 2013-14 e 1989-90, podem apontar para este caminho, onde os conteúdos isotópicos também são semelhantes, apesar da diferença temporal significativa.

Outra relação realizada foi a relação entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  medido nas amostras de 2013-2014 com parâmetros meteorológicos da cidade de Porto Velho-RO. Para isso foram obtidos dados meteorológicos referentes ao período entre setembro/2013 e abril/2014. Para isso foi contatado o INMET através de sua página na internet, com acesso via endereço eletrônico <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home2/index>>. Os dados referentes à estação automática Porto Velho-A925, código OMM 81932, localizada na lat. -8,79°, long. -63,85°, altitude 87 metros, e em funcionamento desde 11/07/2007. Estas informações foram solicitadas ao INMET e enviadas pela SADMET (Seção de Armazenamento de Dados Meteorológicos), que as extraiu do Sistema de Informações Hidro-Meteorológica (SIM) do INMET, e enviou-as por e-mail, [sadmet.df@inmet.gov.br](mailto:sadmet.df@inmet.gov.br). Com posse desses dados, para o período da amostragem realizada, obtemos os dados do Quadro 1.3.

Quadro 1.3: Valores meteorológicos e de  $\delta^{18}\text{O}$  para período de 2013-2014.

Mês/ano	Tmédia (°C)	Tmáx. (°C)	Tmín. (°C)	Pluv. Acum (mm)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Set/2013	26,5	35,9	18,5	114,4	0,48
Out/2013	25,8	35,6	20,5	138,4	- 1,00
Nov/2013	-	-	-	-	- 6,44
Dez/2013	26,5	35,1	21,8	376,2	- 4,93
Jan/2014	25,6	34,3	21,6	411,6	- 4,02
Fev/2014	25,4	33,8	21,6	239,2	- 10,58
Mar/2014	25,8	33,6	21,9	236,2	- 8,82
Abr/2014	25,7	33,9	21,7	121,0	- 8,04

Segundo o SADMET, possíveis falhas decorrentes de problemas (como panes) nos sensores ou no sinal de satélite são responsáveis por falhas no armazenamento ou medida dos dados. Isso ocorreu para o mês de novembro de 2013, quando nenhum dos parâmetros foi registado no banco de dados disponibilizado pelo INMET. Em virtude disso, os parâmetros meteorológicos não estão presentes na base de dados deste trabalho.

Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (‰), relacionado com os valores de Temperatura Média, Temperatura Mínima, Temperatura Máxima e Pluviosidade Acumulada para os respectivos meses do trabalho, geraram os gráficos abaixo.

Gráfico 1.2: Relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a Temperatura Média em Porto Velho-RO em 2013-2014

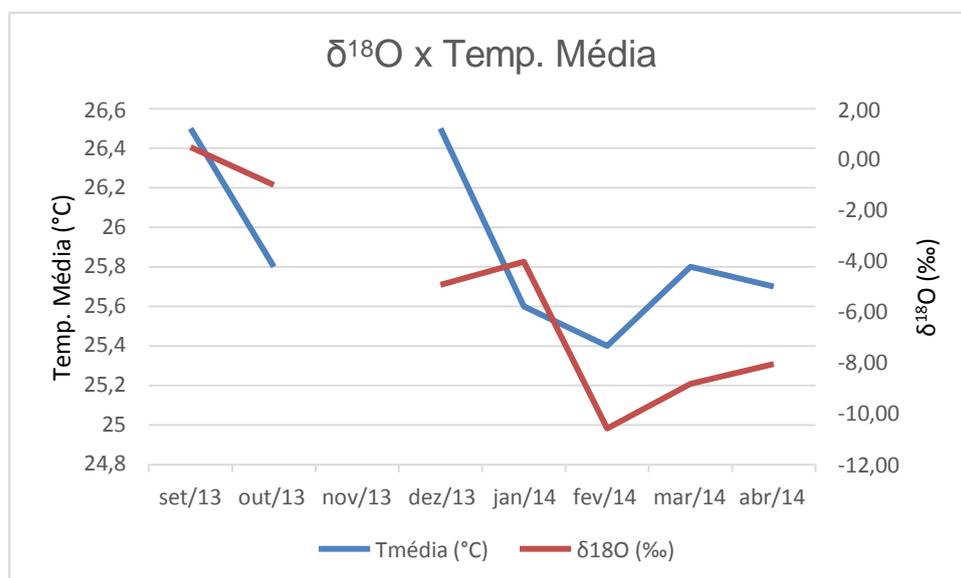


Gráfico 1.3: Relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a Temperatura Máxima em Porto Velho-RO em 2013-2014

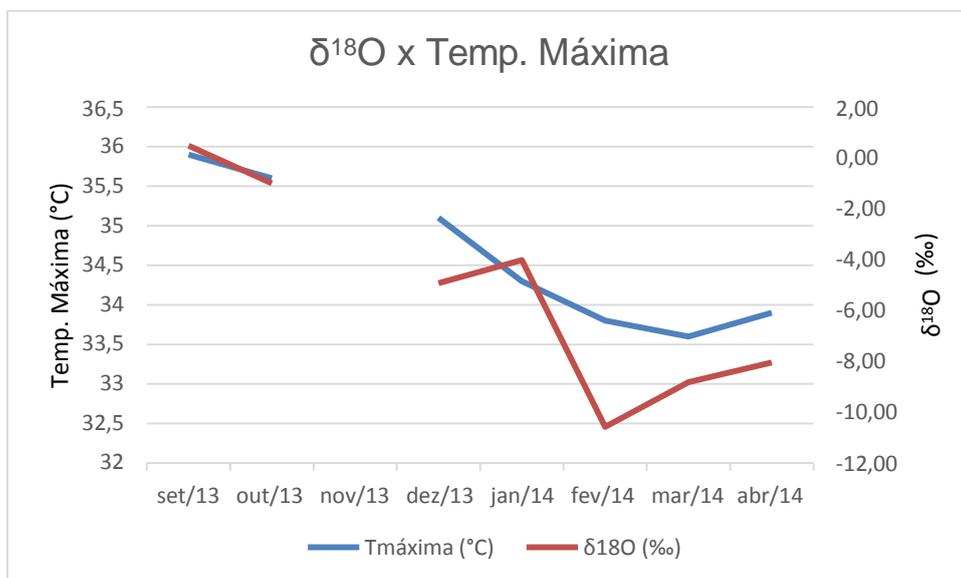


Gráfico 1.4: Relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a Temperatura Mínima em Porto Velho-RO em 2013 - 2014

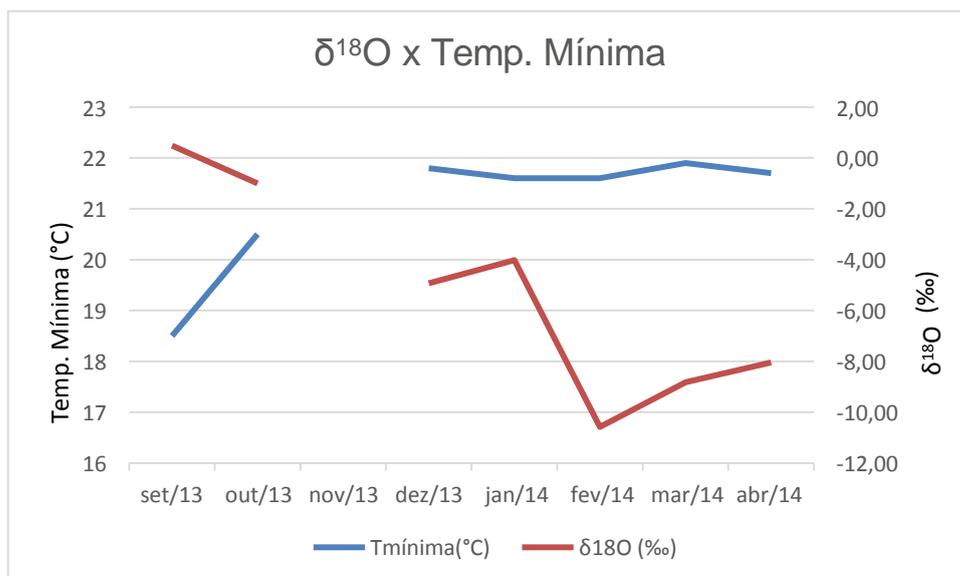
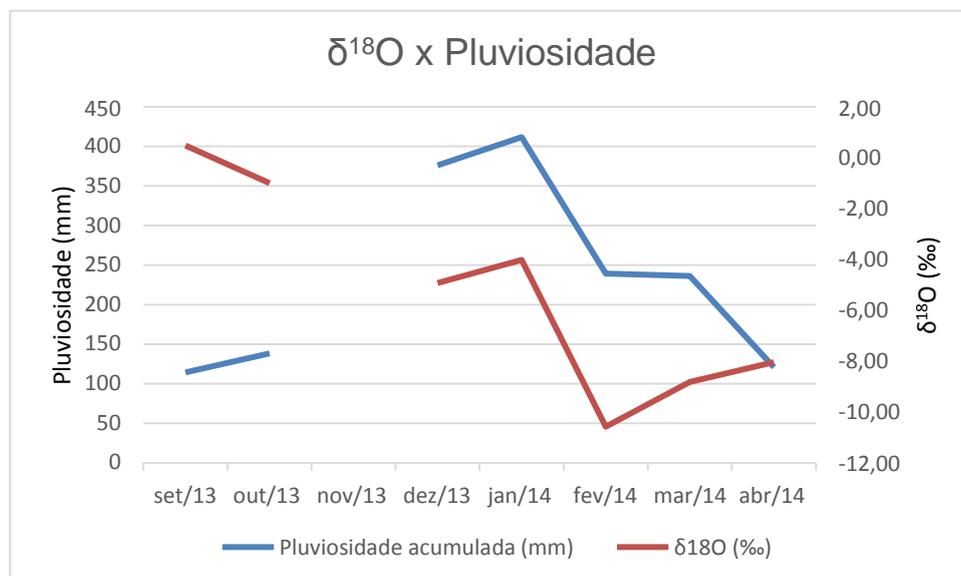


Gráfico 1.5: Relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a Pluviosidade Acumulada em Porto Velho-RO em 2013-2014



Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação aos valores de Temperatura Média, apresentados no Quadro 1.3 e no Gráfico 1.2, apresentam uma Correlação de Pearson de 0,60, classificada no limiar entre a forte e a moderada correlação linear positiva. Já os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação às medidas de Temperatura Máxima, apresentadas no Quadro 1.3 e no Gráfico 1.3, apresentam uma Correlação de Pearson de 0,93, classificada como muito forte correlação linear positiva. Por outro lado, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação às medidas de Temperatura Mínima, apresentadas no Quadro 1.3 e no Gráfico 1.4, apresentam uma Correlação de Pearson de -0,78, classificada forte correlação linear negativa, e os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação às medidas de Pluviosidade Acumulada, apresentadas no Quadro 1.3 e no Gráfico 1.5, apresentam uma Correlação de Pearson de -0,18, classificada como fraca correlação linear negativa.

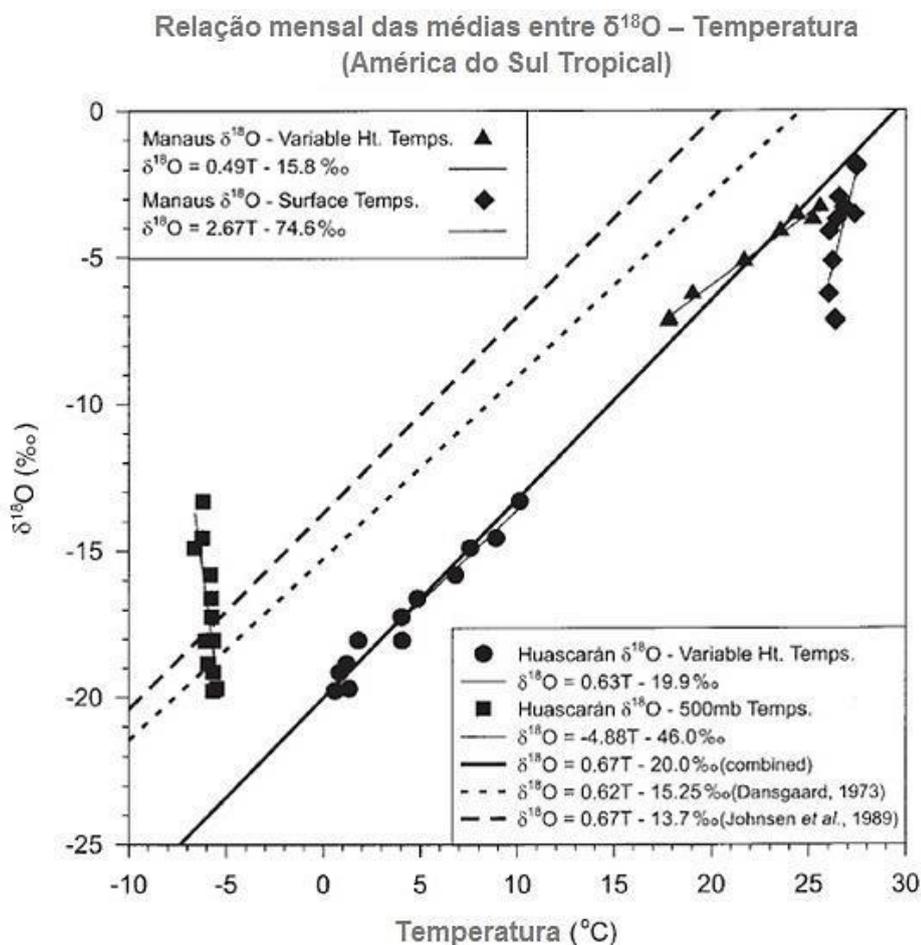
Segundo trabalho de Marques *et al.* (1977) o fluxo de vapor d'água oceânico é responsável por cerca de metade da precipitação que cai sobre a Bacia Amazônica, enquanto que a outra metade é proveniente de água reciclada originada pela evapotranspiração da floresta equatorial (Molion, 1975; Villa Nova *et al.*, 1976, Salati *et al.*, 1979; Lettau *et al.*, 1979; Leopoldo *et al.*,

1982). No período de verão-outono (novembro-abril) as precipitações convectivas podem dobrar ou triplicar a evapotranspiração da floresta (Grootes e Stuvier, 1989), o que está em acordo com trabalho de Henderson *et al.* (1999) que, em pesquisa com testemunhos de gelo do monte Huascarán, apontou que a relação sazonal entre  $\delta^{18}\text{O}$  e a temperatura, em baixas latitudes, apresenta valores mais empobrecidos de  $\delta^{18}\text{O}$  nos períodos mais quentes do ano, mostrando relação inversa ao comportamento ocorrido em altas latitudes. A migração para sul da ZCIT, no período quente, controla a sazonalidade Amazônica e esta é amplificada pela Baixa Pressão Boliviana, que é gerada pelo intenso aquecimento da superfície local (Thompson *et al.*, 2000). Tais trabalhos apontam para um período de empobrecimento dos valores de  $^{18}\text{O}$  na precipitação do período quente e úmido do ano na Bacia Amazônica, onde situa-se Porto Velho-RO.

A correlação dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  com as temperaturas apontam para uma relação entre essas medidas. O trabalho de Thompson *et al.* (2000) aponta para caminho semelhante, quando diz que o papel da temperatura no fracionamento de Rayleigh [modelo utilizado por Dansgaard (1964)], que assume que o condensado se forma em equilíbrio com o vapor da vizinhança, sendo assim uma simplificação do processo real, é duplo: na física molecular da mudança de fase da água, e como efeito indireto na umidade de saturação. O condensado, mais enriquecido do que o vapor remanescente, ao precipitar, requer que o vapor circundante fique mais empobrecido de  $^{18}\text{O}$ . Este processo descreve o controle que o suprimento de vapor possui na composição isotópica da precipitação e, portanto, que os efeitos da temperatura no fracionamento na natureza não são óbvios imediatamente.

A Figura 17 apresenta variações de  $\delta^{18}\text{O}$  com a temperatura para longos períodos de tempo. Nesta figura, a relação tropical  $\delta^{18}\text{O} - T$  (derivada de médias mensais de longo prazo) baseadas separadamente em temperaturas do ar na superfície ( $T_s$ ) e temperatura de alturas variáveis que relacionam-se sazonalmente com o Nível de Condensação Médio, são comparadas aqui. Representando Huascarán estão as 12 soluções mensais individuais, e os 8 resultados de amostragens sobre o solo de Manaus. Em cada caso, as linhas sólidas finas indicam a regressão linear através pontos apresentados (fórmulas

nas legendas). Também aparece uma linha em negrito que é uma regressão linear através dos 20 pontos do Huascarán e de Manaus combinados. Duas expressões separadas de  $\delta^{18}\text{O}-T_s$  para alta latitude ainda foram incluídas para comparação por Thompson *et al.* (2000).



**Figura 17:** Relação entre a razão  $\delta^{18}\text{O}$  e temperatura de superfície (Surface Temps.) e temperatura em altitude (Variable Ht. Temps.) para monte Huascarán e a cidade de Manaus.

Fonte: THOMPSON *et al.* (2000)

Estes valores acabam apresentando a relação da temperatura e do  $\delta^{18}\text{O}$ . No caso do trabalho comparativo entre testemunhos de gelo de Huascarán e da precipitação de Manaus feito por Thompson *et al.* (2000), as temperaturas ainda foram categorizadas em temperatura de superfície e temperatura em altitude, o que neste presente trabalho não é contemplado,

pois, segundo Thompson a dinâmica vertical da atmosfera tropical que comanda a relação (incomum) de  $\delta^{18}\text{O-T}$  na precipitação da Amazônia e dos Andes.

## 6. CONCLUSÕES

O trabalho realizado com amostras colhidas em Porto Velho-RO durante 8 meses entre 2013 e 2014 apresentou como resultado uma forte relação dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  com a temperatura local. As correlações feitas entre  $\delta^{18}\text{O}$ , temperatura e pluviosidade apresentaram relação direta mais forte com as Temperaturas Máxima e Média, e baixa correlação com a quantidade de chuva neste período analisado entre os meses de setembro de 2013 e abril de 2014. Trabalho de Thompson (2000) já indicava uma boa relação  $\delta^{18}\text{O}$ -T, quando realizou trabalho de pesquisa da fonte da umidade responsável pela recarga do calota de gelo sobre Huascarán, nos Andes Peruanos. Mesmo assim, Thompson também alerta que o efeito da temperatura no fracionamento isotópico que ocorre na natureza não é óbvio.

O efeito quantidade, que poderia ser esperado nas análises realizadas com as amostras de Porto Velho-RO, não demonstrou-se claro nesta pesquisa, haja visto a correlação entre  $\delta^{18}\text{O}$  e o volume de chuva ser baixo. Com isso, é possível dizer que a combinação de outros fatores (temperatura, por exemplo) fez-se mais relevante no fracionamento isotópico das amostras analisadas do que o volume de chuva.

Pode-se destacar também a relação dos valores medidos para o período set/2013 - abr/2014 com os valores medidos pela IAEA no período de set/1989-abr-1990. O conjunto de valores apresentou correlação 0,73, o que significa uma forte correlação entre os resultados medidos no teste com os resultados verificados pela IAEA.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEITUNO, P., e A. MONTECINOS, 1993. Circulation anomalies associated with dry and wet periods in the South American Altiplano, **Fourth International Conference on Southern Hemisphere Meteorology and Oceanography**, American Meteorological Society, Boston.

BORTOLAMI, G., RICCI, B., SUSELLA, G.. AND ZUPPI, G. 1979. Isotope Hydrology of the Val, Corsaglia, Maritime Alps, Piedmont, Italy. **Proc. Conf Isotope Hydrology**, v. 1, p. 327-350.

CRAIG, H. e GORDON, L. 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere. In: E. Tongiorgi (Editor), **Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleo-Temperatures**. Pisa, Laboratory of Nuclear Geology. p. 9-130.

CRAIG, H. e HORIBE, Y. 1967. Isotope characteristics of marine and continental watervapour. **Transactions of the American Geophysical Union**, n. 48, p. 135-136.

DAI, A., I. Y. FUNG, e A. D. DEL GENIO. 1997. Surface observed global precipitation variations during 1900– 88, **Journal of Climate**, v. 10, p. 2943– 2962.

DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. **Tellus 16**. 1964. p. 436-468

DINCER, T., PAYNE, B., FLORKOVSKI, T., MARTINEC, J. e TONGIORGI, E., 1970. Snowmelt runoff from measurements of tritium and Oxygen-18. **Water Resource Research**, v. 6, p. 110-124.

EICHLER, R., 1964. Über den Isotopengehalt des Wasserstoffs in Niederschlag, Boden und Grundwasser. PhD Thesis, Univ. of Heidelberg.

ELTAHIR, E., e BRAS R. 1996. Precipitation recycling, **Reviews of Geophysics**, v. 34, p. 367–379.

FONTES, J. e OLIVRY, J., 1977. Gradient isotopique entre O en 4000m dans les précipitations du Mount Cameroun. **Comptes Rendus Reunion Annuelle Sciences de la Terre, Société Géologique Française**. Paris. p. 171.

FRIEDMAN, I., REDFIELDS, A.C., SCHOEN, B. e HARRIS, J. 1964. The variation of deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle. **Reviews in Geophysics**, v. 2, p. 177-224.

GAN M.A., KOUSKY V.E. e ROPELEWSKI C.F. 2004. The South American monsoon circulation and its relationship to rainfall over westcentral Brazil. **Journal of Climate**, v. 17, p.47–66.

GAT, J. 1980. The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In: FRITZ, P. e. FONTES J. (eds.) **Handbook of Environmental Isotope Geochemistry**, v. 1, p. 22-48.

GAT, J. 2001. Vol II: Atmospheric Waters. In: Mook, W. (ed.), **Environmental isotopes in the hydrologic cycle: principles and applications. Technical Documents in Hydrology**, n. 39, v. II, Unesco, Paris.

GODOY, J., GODOY, M., NETO, A. 2012. Direct determination of  $\delta(D)$  and  $\delta(^{18}O)$  in water samples using cavity ring down spectrometry: Application to bottled mineral water. **Journal of Chemical Exploration**, n. 119-120, p. 1-5.

GROOTES P.M., STUIVER M., THOMPSON L.G. e MOSLEY-THOMPSON E. Oxygen isotope changes in tropical ice, Quelccaya, Peru. 1989. **Journal of Geophysical Research**, n. 94, p. 1187–1194.

HENDERSON K., THOMPSON L., LIN P-N. 1999. The recording of El Niño in ice core  $\delta^{18}\text{O}$  records from Nevado Huascarán, Peru. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, p. 31 053–31 066.

HOFFMANN G., RAMIREZ E., TAUPIN J.D., FRANCOU B., RIBSTEIN P., DELMAS R., DUERR H., GALLAIRE R., SIMOES J., SCHOTTERER U., STIEVENARD M. e WERNER M., 2003 Coherent isotope history of Andean ice cores over the last century. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 4, p. 1179-1183

IAEA. Disponível em: < <https://www.iaea.org/> .>, acesso em 19/11/2015.

INMET. Disponível em: < <http://www.inmet.gov.br/portal/> > acesso em 24/11/2015.

JOUZEL, J. e MERLIVAT, L., 1984. Deuterium and oxygen-18 in precipitation: modelling of the isotopic effects during snow formation. **Journal of Geophysical Research**, v. 89, p. 11749-11757.

KENDALL C., e CALDWELL E. 1998. Chapter 2: Fundamentals of Isotope Geochemistry. In: Kendall C., e McDonnell J.J.(Eds.), **Isotope Tracers in Catchment Hydrology**. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839 p. p. 51-86.

LENTERS J.D. e COOK K.H. 1997. On the origin of the Bolivian High and related circulation features of the South American Climate. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v.54, p. 656–677.

LEOPOLDO, P., FRANKEN, W. e SALATI, E. 1982. Balanço hídrico de pequena bacia hidrográfica em floresta amazônica de terra firma. **Acta Amazonica**, v. 12, p. 333-337.

LETTAU, H., LETTAU, K. e MOLION, L. 1979. Amazonia's hydrologic cycle and the role of atmospheric recycling in assessing deforestation effects. **Monthly Weather Review**, v. 107, p 227-239.

LIRA, S. Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicações. 2004. 209 f. **Dissertação (Mestrado em Ciências no Curso de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia) - Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2004.**

MARENGO, J., TOMASELLA, J. e UVO, C. 1998. Long-term stream flow and rainfall fluctuations in tropical South America: Amazonia, Eastern Brazil and Northwest Peru. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, p. 1775-1783.

MARENGO J. 2001. Mudanças climáticas globais e regionais: avaliação do clima atual do Brasil e projeções de cenários climáticos do futuro. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 16, n. 1, p. 1-18.

MARENGO, J., CAVALCANTI, I. , SATYAMURTY, P., NOBRE, C., BONATTI, J., TROSNIKOV, J., MANZI, A., SAMPAIO, G., CAMARGO, H., SANCHES, M., CUNNINGHAM, C., PEZZI, L., CALBETE, N. 2001. Ensemble simulation of interannual climate variability using the CPTEC/COLA atmospheric model. **INPE-8135-RPQ/717**. São José dos Campos. 77 p.

MARENGO, J., SOARES, W. R., SAULO, C. e NICOLINI, M. 2004a. Climatology of the Low-Level Jet East of the Andes as derived from the NCEP – NCAR reanalysis. **Journal of Climate**, v. 17, p. 2261-2280.

MARENGO, J. 2004. Interdecadal variability and trends of rainfall across the Amazon Basin. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 78, p. 79-96.

MARQUES, J., SANTOS, M., VILLA NOVA, N., SALATI, E. 1977. Precipitable water and water vapor flux between Belen and Manaus. **Acta Amazonica**, v. 7, p. 355-362.

MARTINELLI, L., OMETTO, J., FERRAZ, E., VICOTRIA, R., CAMARGO, P. e MOREIRA, M. 2009. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. Oficina de Textos**, São Paulo. 144 p.

MERLIVAT, L. e JOUZEL, J., 1979. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. **Journal of Geophysical Research**, v. 84, p. 5029-5033.

MILLIPORE QUICK REFERENCE GUIDE, 2009. 16 p. Disponível em:

[https://www.fishersci.com/content/dam/fishersci/en\\_US/documents/programs/scientific/brochures-and-catalogs/brochures/emd-millipore-millex-syringe-filters-brochure.pdf](https://www.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/scientific/brochures-and-catalogs/brochures/emd-millipore-millex-syringe-filters-brochure.pdf), acesso em 01/11/2015.

MOLION, L. 1975. A climatonic study of the energy and moisture fluxes of the Amazonas basin with considerations of deforestation effects. **Ph.D thesis**. University of Wisconsin, Madison. 133 p

MOSER *et al.*, 1972. In: Jahresbericht 1971/1972. Inst. f Radiohydrometrie der Gesellschaft f. Strahlen- und Umweltforschung mbH, München. p.99-103.

MOSER *et al.*, 1978. In: Jahresbericht 1978. Inst. f. Radiohydrometrie der Gesellschaft f. Strahlen- und Umweltforschung mbH, München. p.55-60.

MOURA, A. D. e J. SHUKLA. 1981. On the dynamics of droughts in Northeast Brazil: observations, theory and numerical experiments with a general circulation model, **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 38, p.2653-2675.

NOBRE, P., e J. SHUKLA. 1996. Variations of sea surface temperature, wind stress, and rainfall over the tropical Atlantic and South America. **Journal of Climate**, v. 9, p. 2464–2479.

NOBRE, C., OBREGON, G., MARENGO, J., Rong F. e Poveda, G. . Characteristics of Amazonian Climate: Main Features. In: John Gash, Michael Keller, Mercedes Bustamante e Pedro Silva Dias. (Org.). **Amazonia and Global Change**. 1ed. Washington: American Geophysical Union, 2009, v. 186, p. 149-162.

PAYNE, B. e YURTSEVER, Y. 1974. Environmental isotopes as a hydrogeological tool in Nicaragua. **Conference: Isotope Techniques in Ground. Water Hydrology**, IAEA, Vienna. p. 193-200.

PICARRO. Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). Disponível em: <[http://www.picarro.com/technology/cavity\\_ring\\_down\\_spectroscopy](http://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy)>, acesso em 25/10/2015.

PIELKE, R.A. **Mesoscale meteorological modeling**. 2nd. Edition, Academic Press, San Diego, CA. 2002. 676 p.

POVEDA G., e MESA, O. 1997. Feedbacks between hydrological processes in tropical South America and large scale oceanic atmospheric phenomena, **Journal of Climate**, v. 10, p. 2690-2702.

POVEDA, G., e SALAZAR L. 2004. Annual and interannual (ENSO) variability of spatial scaling properties of a vegetation index (NDVI) in Amazonia, **Remote Sensing of Environment**, v. 93, p. 391-401.

RAMIREZ, E., G. HOFFMANN, J. D. TAUPIN, B. FRANCOU, P. RIBSTEIN, N. CAILLON, A. LANDAIS, J. R. PETIT, B. POYAUD, U. SCHOTTERER, e M. STIEVENARD. A new Andean deep ice core from Illimani (6350 m), Bolivia. **Earth and Planetary Science Letters**, 2002.

RAY, D.K., NAIR, U.S., LAWTON, R.O., WELCH, R.M., PIELKE, R.A. Impact of land use on Costa Rica tropical montane cloud forests: Sensivity of orographic cloud formation to deforestation in the plains. **Journal of Geophysical Research**, v.111, 2006.

RIBEIRO, R. R. **Geleiras Tropicais na América do Sul e as variações climáticas da Bacia Amazônica Ocidental**. Porto Alegre, 2014. Tese – (Doutoramento em Geografia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RINDSBERGER, M. e MAGARITZ, M., 1983. The relation between air-mass trajectories and the water isotope composition of rain in the Mediterranean Sea area. **Geophysical Research Letters**, v. 10, p.43-46.

RONCHAIL, J., COCHONNEAU G., MOLINIER M., GUYOT J., CHAVES A., GUIMARAES V. e DE OLIVEIRA E. 2002. Interannual rainfall variability in the Amazon basin and sea surface temperatures in the equatorial Pacific and the tropical Atlantic Oceans. **International Journal of Climatology**, v. 22, p. 1663–1686.

ROZANSKI, K., ARAGUAS-ARAGUAS L. e GONFIANTINI R., Isotopic patterns in modern global precipitation. **Climate Change in Continental Isotopic Records**, 1993, edited by P. K. Swart, K. C. Lohmann, J. MacKenzie, and S. Savin, AGU, Washington, D.C., p. 1–37.

SALATI, E, DALL'OLIO, A., MATSUI, E. e GAT, J. 1979. Recycling of water in the Amazon Basin: an isotopic study. **Water Resources Research**, v. 15, p. 1250-1258.

SATYAMURTY, P., CASTRO, A., TOTA, J., GULARTE, L., MANZI, A. 2010. Rainfall trends in the Brazilian Amazon Basin in the past eight decades. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 99, p. 139-148.

SIEGENTHALER, U. e OESCHGER, H., 1980. Correlation of  $^{18}\text{O}$  in precipitation with temperature and altitude. **Nature**, n. 285, p. 314-317.

SILVA DIAS P.L., SCHUBERT W.H. e DEMARIA M. 1983. Large-scale response of the tropical atmosphere to transient convection. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 40, p. 2689–2707.

SODEMANN, H., PALMER A., SCHWIERZ C., SCHWIKOWSKI M., e WERNLI, H. 2006. The transport history of two Saharan dust events archived in an Alpine ice core. **Atmospheric Chemistry and Physics**, n. 6, p. 667–688.

STAHL, W., AUST, H. e DOUNAS, A, 1974. Origin of artesian and thermal waters determined by oxygen, hydrogen and carbon isotope analysis of water samples from the Sperkhios Valley, Greece. **Conference: Isotope Techniques in Ground. Water Hydrology, IAEA, Vienna**. p. 317-339.

TRENBERTH, K. 1990. Recent observed interdecadal climatic changes in the Northern Hemisphere. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 71, p. 988-993.

TRENBERTH, K. 1999. Future ENSO Diagnostics. In: **Hayes symposium on seasonal to interannual climate variability-the 1997-1998 ENSO cycle**, v. 2, p. 110-113.

THOMPSON L.G., DAVIS M.E., MOSLEY-THOMPSON E., SOWERS T.A., HENDERSON K.A., ZAGORODNOV V.S., LIN P-N., MIKHALENKO V.N., CAMPEN R.K., BOLZAN J.F. e COLE-DAI J., 1998. **A 25,000 year tropical climate history from Bolivian ice cores**. *Science n. 282*, p. 1858–1864.

THOMPSON, L., MOSLEY-THOMPSON E. e HENDERSON K., 2000. Ice core paleoclimate records in tropical South America since the Last Glacial Maximum. **Journal of Quaternary Science**, v. 15(4), p. 377-394.

VILLA NOVA, N. SALATI, E. e MATSUI, E. 1976. Estimativa da evapotranspiração na Bacia Amazônica. **Acta Amazonica**, v. 6, p. 215-228.

VOGEL .J., LERMAN, J. e MOOK, W. 1975. Natural isotopes in surface and groundwater from Argentina. **Hydrological Sciences Bulletin**, v. 20(2), p. 203-221.

VUILLE M., BRADLEY R.S., WERNER M., HEALY R. e KEIMIG F. (2003a). Modeling  $\delta^{18}\text{O}$  in precipitation over the tropical Americas: 1. Interannual variability and climatic controls. **Journal of Geophysical Research**, v. 108. doi: 10.1029/2001JD002039, 2003.

VUILLE, M. e WERNER, M. 2005. Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability-observations and model results. **Climate Dynamics**, n. 25, p. 401-413

YURTSEVER, Y., 1975. Worldwide survey of isotopes in precipitation. **Report Isotope Hydrology Section, IAEA**, Vienna, 44 p.

ZHOU J. e LAU K.M. 1998. Does a monsoon climate exist over South America? **Journal of Climate**, v. 11, p. 1020–1040.