



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ISÓTOPOS
NATURAIS DE Ra EM AMOSTRAS COSTEIRAS DO
LITORAL NORTE DO ESTADO DE SÃO PAULO**

WASHINGTON EUGENIO TEIXEIRA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Joselene de Oliveira**

**São Paulo
2004**

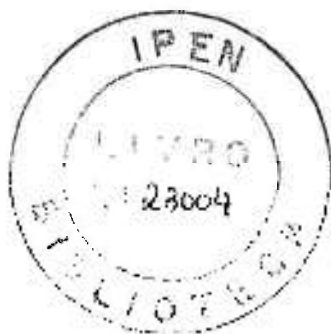


INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ISÓTOPOS NATURAIS
DE Ra EM AMOSTRAS COSTEIRAS DO LITORAL NORTE DO
ESTADO DE SÃO PAULO**

WASHINGTON EUGENIO TEIXEIRA



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear-Aplicações.**

Orientadora:

Dra. Joselene de Oliveira

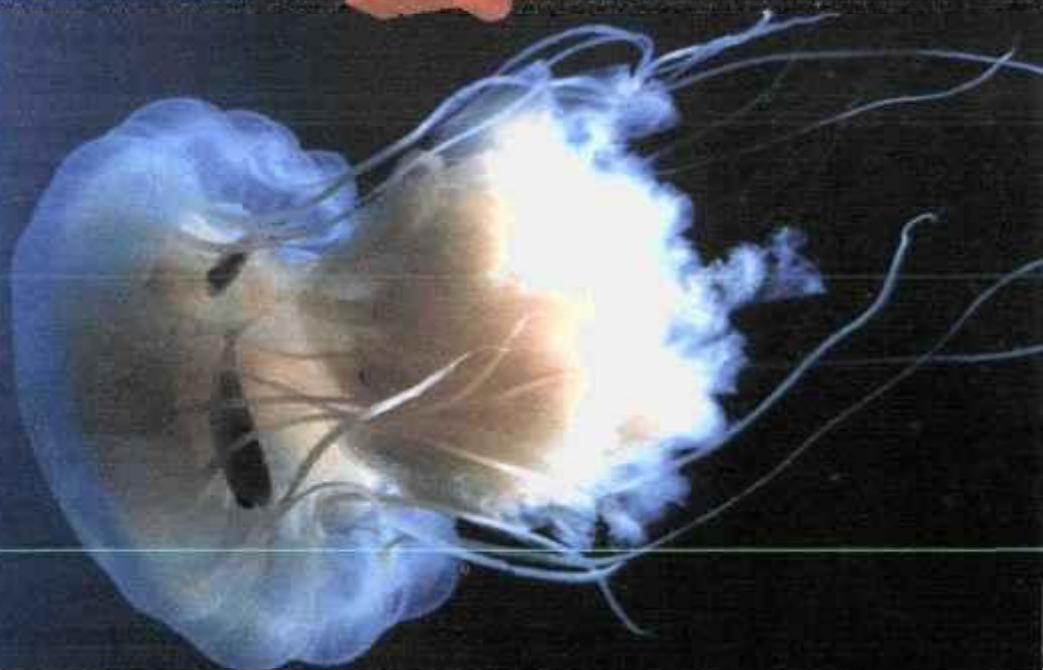
SÃO PAULO

2004

dia é preciso parar de sonhar e,

de algum modo, partir."

Amy Klink



Dedico esta dissertação à minha mulher Lucelia e ao meu filho Marcello, pelo apoio integral e irrestrito, que possibilitou todas as minhas realizações.

Homenagem a meus pais, Alice Velho Teixeira e Antonio Teixeira, que integram o rol dos pioneiros do Ensino neste Estado e onde estiverem, estarão inseridos no contexto de minha vida acadêmica e profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao IPEN por possibilitar esta minha trajetória empolgante pela área nuclear e utilização de suas instalações bem como toda a sua estrutura acadêmica.

À minha orientadora Dra. Joselene de Oliveira, pelo empenho, seriedade e dedicação na orientação deste trabalho, contribuindo decisivamente para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Projeto IAEA “Isotope techniques for assessment of submarine groundwater discharge in Ubatuba coastal areas, Brazil” IAEA Research n.º. 12151.

À profa. Dra. Elisabete de Santis Braga IOUSP, Labnut, pela realização das análises das concentrações de nutrientes nas amostras de água do mar e água subterrânea.

Ao prof. Valdenir Veronese Furtado do IOUSP, pelo auxílio na coleta das amostras e apoio técnico.

À Lucelia, minha mulher, pelo incentivo, apoio incomensurável e compreensão, pois jamais conseguiria este feito sem a sua presença constante.

Ao meu filho, eng. Marcello José Luis de Natale e Teixeira, pela sua ajuda na área de informática e discussão sobre diversos tópicos e derivações pertinentes à esta dissertação.

À profa. Dra. Adir Janete Godoy dos Santos pelo incentivo, entusiasmo, competência e discussões sobre os mais diversos tópicos da interação da matéria com o cotidiano de minha pesquisa.

À Universidade Anhembi Morumbi que promoveu a atmosfera suficiente para a realização de parte substancial da pesquisa ocorrida em agosto de 2003.

A todos os colegas do IPEN, em especial os do Departamento de Radioproteção Ambiental, que contribuíram e possibilitaram a execução deste trabalho.

A todos os integrantes da Base do IOUSP – Clarimundo de Jesus em Ubatuba, pela ajuda e logística que possibilitaram as coletas de amostras de águas do mar e subterrânea.

Aos amigos, cujo apoio, entusiasmo e preocupações foram estímulos constantes nos momentos difíceis.

v

**DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ISÓTOPOS NATURAIS
DE Ra EM AMOSTRAS COSTEIRAS
DO LITORAL NORTE DO ESTADO DE SÃO PAULO**

Washington Eugenio Teixeira

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivos determinar as concentrações de isótopos naturais de Ra em amostras marinhas costeiras coletadas na região de Ubatuba, aplicando-se os inventários obtidos para se estimar as taxas de mistura de massas d'água costeiras.

Uma vez que estes radionuclídeos estão presentes na água do mar a nível de traços (aproximadamente 10^{-16} g /L), a metodologia envolveu a pré-concentração de grandes volumes de água do mar em fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 , seguida da lixiviação destas fibras em meio HCl e coprecipitação dos isótopos de rádio de meias-vidas longas com $BaSO_4$.

Antes da determinação dos isótopos de Ra de meias-vidas longas, os isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra foram quantificados utilizando-se o sistema de coincidências atrasadas.

As atividades de ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes no precipitado de $Ba(Ra)SO_4$ foram determinadas pelas contagens alfa e beta total, respectivamente, em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo.

Com base nas concentrações de atividade de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra obtidas em 2002 e 2003, foi estimado o tempo de mistura das massas d'água costeiras nas Enseadas do Flamengo, da Fortaleza e do Mar Virado.

DETERMINATION OF NATURAL Ra ISOTOPES IN SAMPLES FROM NORTHERN SÃO PAULO STATE COASTAL AREA

Washington Eugenio Teixeira

ABSTRACT

The present work aims the determination of natural Ra isotopes in coastal samples collected at Ubatuba region, with the application of the obtained inventories to estimate coastal water mixing rates and assess submarine groundwater discharge.

Since these radionuclides are present in sea water in trace form (10^{-16} g/ L), the methodology included pre-concentration of huge volumes of sea water using MnO_2 coated acrylic fiber, leaching of these fibers in HCl media and co-precipitation of the long-lived Ra isotopes with BaSO_4 .

Before long-lived radium isotopes determination, the isotopes ^{223}Ra e ^{224}Ra were quantified using a delayed coincidence system. The delayed coincidence system utilizes the difference in decay constants of the short-lived Po daughters of radon ^{219}Rn and ^{220}Rn to identify alpha particles derived from its decay products.

The activities of ^{226}Ra and ^{228}Ra were determined by gross alpha and beta counting respectively, of the $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ precipitate in low-level gas flow proportional detector.

Considering the results obtained in 2002 and 2003, the coastal waters exchange time were estimated for Flamengo, Fortaleza and Mar Virado embayments using the activity concentrations of ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra and ^{228}Ra .

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1.Introdução e Justificativas.....	1
1.2.Comportamento geoquímico dos isótopos de Ra em ambientes costeiros.....	3
1.3.Objetivos do presente trabalho.....	6
CAPÍTULO 2 - A DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	8
2.1.O ambiente aquático.....	8
2.1.1.Água subterrânea.....	9
2.2.Definição e importância da descarga de águas subterrâneas no ambiente costeiro.....	11
2.2.1.Histórico.....	13
2.2.2.Metodologias utilizadas na estimativa da SGD.....	15
CAPÍTULO 3 - ISÓTOPOS DE Ra COMO TRAÇADORES DE MASSAS D' ÁGUA COSTEIRAS E DA DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS...17	
3.1.O elemento químico rádio.....	18
3.2.Propriedades físico-químicas.....	18
3.3.Fontes de rádio no meio ambiente.....	22
3.4.Estimativa do tempo de mistura de massas d'água na região costeira calculada pelo balanço de massa das concentrações de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra	27
3.5.Estimativa dos fluxos de ^{226}Ra provenientes da água de superfície.....	32
3.6.Aplicação dos isótopos naturais de Ra para estimar a descarga de águas subterrâneas para as enseadas.....	33

CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL.....	34
4.1.Preparação das fibras de acrílico impregnadas com dióxido de manganês.....	35
4.2.Localização da área de estudo e coleta das amostras de água do mar.....	36
4.3.Determinação das concentrações dos isótopos de Ra em amostras de águas do mar.....	42
4.4.Determinação da eficiência de contagem alfa total para a medida de ²²⁶Ra.....	47
4.5.Determinação da eficiência de contagem beta de ²²⁶Ra para a medida de ²²⁸Ra....	48
4.6.Determinação da eficiência de contagem beta de ²²⁸Ra.....	49
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema de decaimento radioativo do ^{232}Th (KFK 1995).....	4
FIGURA 2 – Esquema de decaimento radioativo do ^{235}U (KFK 1995).....	4
FIGURA 3 - Esquema de decaimento radioativo do ^{238}U (KFK 1995).....	5
FIGURA 4 – Representação do ciclo hidrológico.....	10
FIGURA 5 – Diagrama ilustrando a troca de fluídos (sem escala) dos processos associados com a recarga e descarga de fontes subterrâneas na região costeira.....	12
FIGURA 6 – Distribuição simplificada das fontes de Ra para a água do mar, incluindo sedimentos e descarga de água subterrânea (SGD).....	25
FIGURA 7 – Fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 para a utilização nas colunas adsorvedoras de isótopos de rádio.....	36
FIGURA 8 – Localização da área de estudo.....	38
FIGURA 9 - Percolação das amostras de água do mar através de colunas de fibras de acrílico impregnadas com MnO_2, para pré-concentração do rádio (Enseada do Flamengo, Jan 2002).....	39
FIGURA 10 - Localização das estações amostradas nas enseadas de Ubatuba, em Janeiro de 2002.....	40
FIGURA 11 - Localização das estações amostradas nas enseadas de Ubatuba, em Novembro de 2003.....	41
FIGURA 12 - Sistema de coincidência atrasadas para detecção quantitativa dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra (Moore e Arnold 1996).....	43
FIGURA 13 - Detector proporcional de fluxo gasoso, de baixa radiação de fundo, EG&G Berthold, LB 770, utilizado para medida alfa e beta total dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra.....	44
FIGURA 14 - Lixiviação das fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 para posterior separação radioquímica do ^{226}Ra e do ^{228}Ra.....	45
FIGURA 15 - Concentrações de atividade de ^{224}Ra em excesso em função das atividades de ^{223}Ra observadas nas estações do perfil radial B, em Janeiro de 2002.....	67
FIGURA 16 - Concentrações de atividade de ^{226}Ra em função das atividades de ^{228}Ra observadas nas estações do perfil radial B, em Janeiro de 2002.....	68

- FIGURA 17 - Variação das concentrações de nutrientes em função da distância da costa (km), observada no perfil radial B, em Janeiro de 2002.....69**
- FIGURA 18 - Distribuição da salinidade em função das concentrações de ^{223}Ra , nas estações estudadas no perfil radial B, em Janeiro de 2002.....69**
- FIGURA 19 - Distribuição da salinidade em função da concentração de ^{224}Ra em excesso nas estações do perfil radial B, em Janeiro de 2002.....70**
- FIGURA 20 - Distribuição da salinidade em função da concentração de silicato, no perfil radial B, em Janeiro de 2002.....70**
- FIGURA 21 - Concentrações de atividade de ^{223}Ra e de ^{224}Ra em excesso em função da distância da costa (km), perfil radial B, em Janeiro de 2002.....71**
- FIGURA 22 - Concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{228}Ra em função da distância da costa (km), perfil radial B, em Janeiro de 2002.....72**
- FIGURA 23 – Distribuição das atividades dos isótopos de meias-vidas curtas na Enseada do Flamengo, em função da distância da costa (km).....74**
- FIGURA 24 – Distribuição das atividades dos isótopos de meias-vidas curtas na Enseada da Fortaleza, em função da distância da costa (km).....74**
- FIGURA 25 – Distribuição das atividades dos isótopos de meias-vidas curtas na Enseada do Mar Virado, em função da distância da costa (km).....75**
- FIGURA 26 – Idades aparentes das massas d'água estudadas em Novembro de 2003 na enseada do Flamengo e do Mar Virado (Ilha da Vitória), em função da distância da costa (km).....76**

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Compostos insolúveis de rádio.....	20
TABELA 2 - Complexos de rádio com alguns ácidos orgânicos.....	22
TABELA 3 – Concentrações médias de Ra no Oceano Atlântico Norte.....	24
TABELA 4 – Relações pai-filho simplificadas para os isótopos naturais de Ra.....	27
TABELA 5 - Eficiências de contagem alfa total para a determinação de ²²⁶Ra, eficiências beta total para os filhos do ²²⁶Ra e beta total.....	51
TABELA 6 - Localização das amostras coletadas no perfil radial B, nas proximidades das enseadas do Mar Virado e da Fortaleza, em Janeiro 2002.....	52
TABELA 7 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividade ²²³Ra/²²⁴Ra, ²²⁸Ra/²²⁶Ra e nutrientes observados nas amostras do perfil radial B.....	53
TABELA 8 - Localização das amostras coletadas no perfil radial A, dentro das enseadas do Mar Virado ,da Fortaleza e do Flamengo, em Janeiro 2002.....	54
TABELA 9 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades ²²³Ra/²²⁴Ra, ²²⁸Ra/²²⁶Ra e nutrientes observados nas amostras do perfil radial A.....	55
TABELA 10 - Localização das amostras coletadas no perfil radial J, na enseada de Ubatuba, em Janeiro 2002.....	56
TABELA 11 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades ²²³Ra/²²⁴Ra, ²²⁸Ra/²²⁶Ra e nutrientes observados nas amostras do perfil radial J.....	57
TABELA 12 - Localização das amostras coletadas nos poços de monitoração de águas subterrânea e de superfície em Ubatuba, em Janeiro 2002.....	58
TABELA 13 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades ²²³Ra/²²⁴Ra, ²²⁸Ra/²²⁶Ra e nutrientes observados nas amostras dos poços de monitoração de águas subterrâneas e de superfície em Ubatuba.....	59
TABELA 14 - Localização das amostras coletadas no perfil estabelecido na enseada do Flamengo, em Novembro 2003.....	60
TABELA 15 - Localização das amostras coletadas no perfil radial estabelecido na enseada do Mar Virado(Ilha da Vitória), em Novembro 2003.....	61

TABELA 16 - Localização das amostras coletadas nos poços de monitoração de águas subterrâneas em Novembro de 2003.....	62
TABELA 17 – Concentrações dos isótopos naturais da Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras do perfil radial coletado na Enseada do Flamengo.....	63
TABELA 18 – Concentrações dos isótopos naturais da Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras do perfil radial coletado na Enseada do Mar Virado (Ilha da Vitória), em Novembro 2003.....	64
TABELA 19 – Concentrações dos isótopos naturais da Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras dos poços de monitoração de águas subterrâneas instalados na Enseada do Flamengo em Novembro de 2003.....	65
TABELA 20 – Coeficientes de difusão molecular horizontal (K_h), estimados nas enseadas de Ubatuba pelas atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra ao longo da distância da costa (km), em Janeiro de 2002.....	73

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Introdução e justificativas

A disponibilidade de recursos hídricos e a sua qualidade tem se tornado uma das maiores preocupações da sociedade atual. O gerenciamento desses recursos tem focado tradicionalmente as necessidades humanas para usos domésticos, industriais e na agricultura. Neste contexto, recentemente a água subterrânea foi reconhecida como uma fonte relevante no gerenciamento de qualquer ecossistema. O aumento pela demanda de água com qualidade tornou-se extremamente dependente do crescimento populacional, pois a expansão das áreas urbanas limita a recarga dos aquíferos e compromete o balanço natural, com um conseqüente impacto negativo nos padrões de qualidade e na biodiversidade.

Enquanto as estratégias de gerenciamento de recursos hídricos atuais satisfazem temporariamente as necessidades humanas do ponto de vista econômico, sistemas costeiros aonde a descarga de águas subterrâneas ou a intrusão de água do mar ocorrem, tornam-se vulneráveis mesmo com pequenas variações dos níveis d'água. Desse modo, o desenvolvimento de novas estratégias de gerenciamento dos recursos hídricos que satisfaçam as necessidades humanas sem detrimento dos ecossistemas costeiros é uma tarefa delicada e requer conhecimento das relações que se estabelecem entre as funções do ecossistema, hidrogeologia e geoquímica.

Neste início do Século 21, as regiões marinhas e costeiras do mundo permanecem como uma das principais fontes de recursos para a humanidade. Embora as regiões costeiras compreendam apenas 15% da superfície do planeta, elas contém quase 50% de toda a população mundial e concentram os ecossistemas biologicamente diversos mais produtivos. Espera-se que até a metade desse século, a proporção da população residindo em regiões costeiras alcance cerca de 75%. Essa concentração da população na zona costeira, espalhada ao longo de diversos ecossistemas, irá ocasionar uma mudança significativa nestas regiões para as gerações presentes e futuras.

Vários estudos multidisciplinares tem sido conduzidos em regiões costeiras ao nível mundial, com os propósitos de melhor compreender, avaliar e mitigar alterações induzidas pelo homem em ambientes terrestres e marinhos. Estes trabalhos tem demonstrado que aproximadamente 80% da carga de poluição para os oceanos se origina de atividades terrestres. Esse dado enaltece a necessidade urgente de um planejamento e tomada de ações que viabilizem o desenvolvimento ecologicamente sustentável da zona costeira, protegendo o ambiente marinho.

Nos últimos anos, a descarga de água subterrânea diretamente no oceano foi documentada, embora ainda existam grandes dificuldades de se quantificar o seu fluxo total em uma escala regional devido a própria natureza desse fenômeno (Moore 1996, Moore 1997, Moore 1998, Moore e Shaw 1998, Moore 1999). Vários trabalhos conduzidos principalmente na Índia e nos Estados Unidos (Rama e Moore 1996, Moore 1999) demonstraram que os isótopos de Ra poderiam ser aplicados como traçadores geoquímicos da descarga de água subterrânea no ambiente marinho costeiro. Os isótopos de Ra apresentam-se em concentrações aumentadas na água subterrânea e baixa reatividade no ambiente marinho. Em um cenário simples, conhecendo-se os inventários das concentrações de Ra na região de interesse, pode-se identificar e integrar a entrada de água subterrânea em uma grande área. Para transformar a distribuição dos isótopos de Ra em um fluxo de água subterrânea, é preciso também determinar as concentrações destes isótopos na água subterrânea do local e a taxa de mistura das águas costeiras. Se o sistema estudado está em balanço (estado estacionário), a taxa na qual os isótopos de Ra são removidos por mistura costa afora deve ser igual à taxa na qual ele está sendo adicionado próximo da costa. Deste modo, medindo-se os termos envolvidos neste balanço de massas, podemos estimar o fluxo de água subterrânea, pois identificando-se qualquer sinal anômalo de Ra nas águas costeiras, estaremos localizando um sítio de descarga submarino, aonde o excesso da concentração de Ra deve ser proveniente do aquífero fluindo livremente em contato com o fundo do mar.

Do ponto de vista ecológico, quantificar a descarga de água subterrânea no ambiente marinho costeiro tem se tornado uma questão muito importante, pois ela traz além dos isótopos de Ra utilizados como traçadores naturais, grandes quantidades de nutrientes, metais, compostos orgânicos e carbono inorgânico. Avaliar os fluxos via água subterrânea destas espécies químicas reativas é um grande desafio para os estudos realizados na área de oceanografia química e grande parte dos trabalhos realizados até os dias atuais negligenciaram esses fluxos devido à dificuldade inerente a sua medida. Somente nos últimos anos reconheceu-se cientificamente que em alguns casos a descarga de água subterrânea é relevante quanto ao seu volume e a sua composição química. Estimativas da descarga de águas subterrâneas variam amplamente ao redor do mundo, com alguns fluxos correspondendo a 10 % do volume total descarregado no mar pelos rios. Embora em alguns casos exista a evidência que este processo não interfira no balanço hídrico local, existem razões para acreditar que os ciclos biogeoquímicos de alguns elementos maiores e menores possam ser fortemente influenciados tanto pela descarga direta de água doce no mar quanto pela recirculação de água salgada no aquífero costeiro.

1.2. Comportamento geoquímico dos isótopos de Ra em ambientes costeiros

Os elementos presentes na água do mar e nos sedimentos possuem isótopos estáveis e radioativos. Há muito tempo, as abundâncias relativas destes isótopos no oceano têm sido utilizadas no estudo de processos biológicos, geológicos, físicos e químicos. Por exemplo, vários radionuclídeos naturais têm sido empregados na determinação de taxas de sedimentação, de taxas de difusão ao longo da coluna d'água e de constantes de difusão molecular (Broecker e Peng 1982).

Os fluxos fluviais de vários elementos são freqüentemente modificados por reações geoquímicas que ocorrem na zona estuarina, aonde a água doce se encontra e mistura com a água costeira salgada. Muitos elementos reativos com o material particulado como Fe, Pb e terras raras são removidos por arraste, enquanto alguns outros como Ba e ^{226}Ra são liberados de partículas em suspensão e/ ou dos sedimentos durante a mistura estuarina. Neste contexto, as distribuições de Ba e dos isótopos naturais de Ra tem sido investigadas em vários ecossistemas estuarinos costeiros (Moore e Shaw 1998).

Existem quatro isótopos naturais de rádio: o ^{226}Ra (meia-vida de 1.600 a), emissor de partículas alfa, membro da série de decaimento radioativo do ^{238}U ; o ^{223}Ra (meia-vida de 11,4 d), emissor de partículas alfa, da série de decaimento radioativo do ^{235}U ; o ^{224}Ra (meia-vida de 3,66 d), emissor de partículas alfa, da série de decaimento radioativo do ^{232}Th e o ^{228}Ra (meia-vida de 5,75 a), emissor de partículas beta, da série de decaimento radioativo do ^{232}Th (FIG. 1-3).

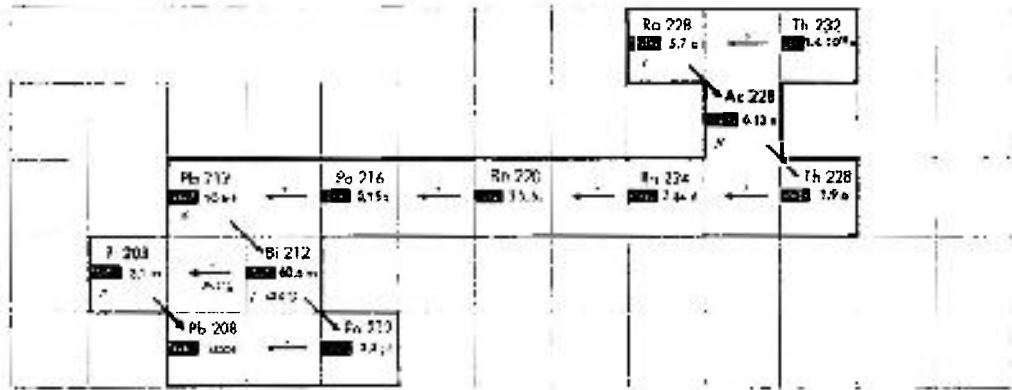


FIGURA 1 – Esquema de decaimento radioativo do ^{232}Th (KFK 1995).

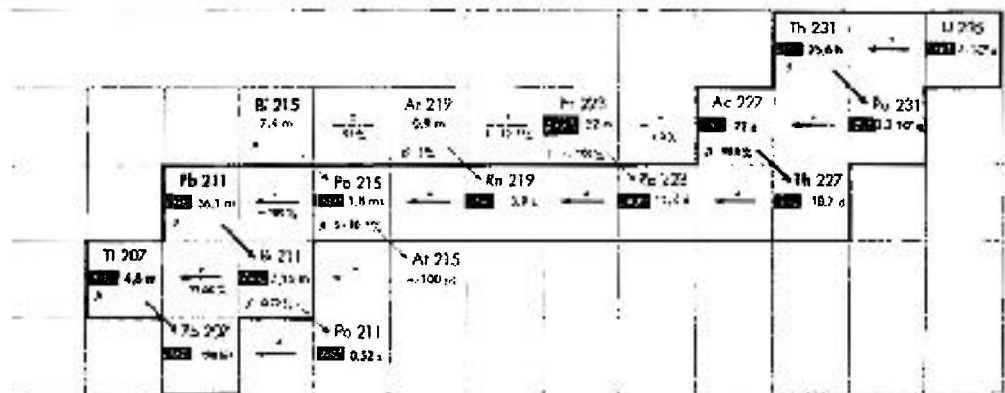


FIGURA 2 – Esquema de decaimento radioativo do ^{235}U (KFK 1995).

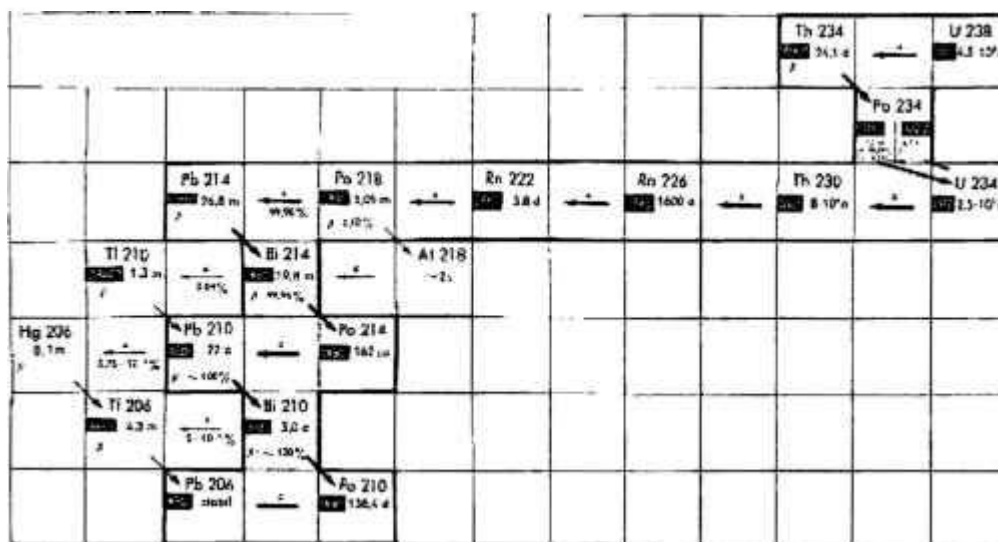


FIGURA 3 – Esquema de decaimento radioativo do ^{238}U (KFK 1995).

Em sistemas fluviais, os isótopos de Ra encontram-se fortemente adsorvidos ao material particulado; em contraste, estes isótopos se encontram principalmente na forma dissolvida na água do mar. Estas diferenças no comportamento químico são resultado da alteração do coeficiente de adsorção do Ra da água doce para a água salgada. Medidas das concentrações de ^{226}Ra em sistemas estuarinos demonstraram que as concentrações de atividade deste isótopo no estuário são superiores às observadas nos rios e no oceano (Li *et al.* 1977). Esses autores postularam que a dessorção do Ra ligado à superfície do material particulado ocorre quando este encontra águas da região estuarina com alta força iônica.

Devido as suas propriedades químicas, os isótopos de Th se encontrarem fortemente ligados aos sedimentos, fornecendo para a água continuamente os isótopos de meias-vidas curtas, ^{223}Ra e ^{224}Ra , que são regenerados em poucos dias. Deste modo, a mistura da água do mar com poucos centímetros da camada superior dos sedimentos na região costeira fornece ^{223}Ra , ^{224}Ra e uma pequena atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra para o oceano. Em alguns casos, é possível notar que algumas águas costeiras apresentam concentrações de ^{226}Ra muito maiores que aquelas provenientes simplesmente da dessorção deste radionuclídeo dos sedimentos dos rios. Alguns autores têm proposto que a descarga de água subterrânea salinizada na região costeira é a fonte destas concentrações de ^{226}Ra em excesso (Moore 1996, Rama e Moore 1996).

A água subterrânea fornece não só ^{226}Ra , mas ^{223}Ra , ^{224}Ra e ^{228}Ra para zonas costeiras (Rama e Moore 1996).

Uma vez adicionados a águas costeiras, os dois isótopos de rádio de meias-vidas longas, ^{226}Ra e ^{228}Ra , apresentam comportamento conservativo. O decaimento do ^{228}Ra ($\lambda = 0,12 \text{ a}^{-1}$) é desprezível. Se o tempo de residência da água na plataforma for de 100 dias (em uma super estimativa), espera-se apenas 3% no decréscimo da atividade inicial de ^{228}Ra devido ao decaimento radioativo. Esta incerteza está inserida no erro associado à medida. Assim como para ^{228}Ra , nenhum decréscimo significativo de atividade irá ocorrer para ^{226}Ra ($\lambda = 4,33 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$).

Medidas das atividades de isótopos de Th em sedimentos e dos coeficientes de distribuição do Ra entre os sedimentos e a água podem ser empregadas para se ter uma idéia da descarga potencial de cada isótopo de Ra para o oceano. Com meias-vidas variando de 3,6 dias a 1.600 anos, estes quatro isótopos podem ser utilizados para se determinar as taxas de mistura de massas d'água no oceano e as trocas químicas que ocorrem na região costeira.

1.3. Objetivos do presente trabalho

O principal objetivo desta dissertação foi a implementação de uma metodologia que utiliza os isótopos naturais de rádio como traçadores em estudos ambientais, particularmente com ênfase na determinação das taxas de mistura de massas d'água costeiras e quantificação da descarga de águas subterrâneas nas enseadas de Ubatuba, litoral norte do estado de São Paulo. A metodologia é inédita no Brasil e não existem dados documentados na literatura nacional quanto ao uso dos quatro isótopos de Ra para se estimar o movimento de massas d'água costa afora.

O trabalho desenvolvido empregou técnicas isotópicas, seguido de separação radioquímica e foi acompanhado por medidas de parâmetros oceanográficos complementares. A técnica representa uma ferramenta poderosa para evidenciar o transporte costa afora das águas superficiais, quantificar a constante de difusão molecular horizontal, importantes para o balanço de massa e determinação dos fluxos biogeoquímicos para o oceano. Os quatro isótopos de rádio, com meias-vidas variando de cerca de 4 dias a

1600 anos, a similaridade da fonte costeira e as propriedades conservativas do rádio na água do mar, são características ideais para conduzir este estudo.

CAPÍTULO 2 – A DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

2.1. O ambiente aquático

A maior parte (cerca de 70%) da superfície do nosso planeta está coberta por água, sendo a maioria coberta pela água dos oceanos (aproximadamente 1322×10^8 kg). Vários estudos mostram que 95,1% da água do planeta é salgada, 4,7% está presente na forma de geleiras ou regiões subterrâneas de difícil acesso e os 0,147% restantes em lagos, nascentes e aquíferos (Rebouças *et al.* 2000). O ciclo da água na natureza é indispensável à vida e sua maior ou menor abundância é determinante para o equilíbrio dos ecossistemas.

Devido as suas propriedades físicas e químicas intrínsecas, a água pode ser considerada o líquido mais importante do nosso planeta, principalmente no que concerne a sua capacidade de dissolução. Em geral, a água dissolve mais substâncias e em maiores quantidades que qualquer outro líquido. Em se tratando da água do mar, que é o tema deste trabalho, pode-se afirmar que provavelmente todos os elementos da tabela periódica estão presentes nesta matriz em quantidades diferentes (Skinner e Turekian 1996). A água do mar é uma solução que possui alta quantidade de solutos distribuídos em diferentes valores de concentração.

Ao longo de seu percurso no ambiente, a água interage com o solo e formações geológicas, solubilizando e incorporando substâncias. Por esse motivo, a água subterrânea é mais mineralizada que a água de superfície. Apesar do solo e da zona não saturada se apresentarem como excelentes mecanismos de filtração podendo reter inúmeras partículas e bactérias patogênicas, existem substâncias e gases dissolvidos que dificilmente deixarão a água subterrânea, podendo ser responsáveis pela sua poluição.

Como a água é naturalmente radioativa e alguns radionuclídeos podem ser utilizados como ferramenta de pesquisa e controle, a utilização de um traçador natural pode ser atrativa no estudo da descarga de águas subterrâneas na região costeira, um dos objetivos do presente estudo.

2.1.1. Água Subterrânea

A água subterrânea forma-se pela infiltração de água superficial no solo e nas rochas, sendo a chuva o principal agente de recarga. Na zona saturada (aquífero), os poros ou fraturas das formações rochosas estão completamente preenchidos com água (saturados). O topo da zona saturada corresponde ao nível hidrostático, ou nível d'água (FIG.4).

Assim, a zona saturada, onde se encontra armazenada a água subterrânea, é também denominada aquífero. Aquíferos ou rochas-reservatório são rochas (ígneas, metamórficas e sedimentares) ou estruturas geológicas que permitem a circulação, armazenamento e extração de parte da água infiltrada.

Existem essencialmente três tipos de aquíferos:

- porosos, onde a água circula através dos poros. As formações geológicas são areias limpas, areias consolidadas por um cimento também chamadas arenitos, conglomerados, etc.;
- fraturados ou fissurados, onde a água circula através de fraturas ou pequenas fissuras. As formações são granitos, gabros, filões de quartzo, etc.;
- cársticos, onde a água circula em condutos que resultaram do alargamento de diaclases por dissolução. As formações são os calcários e dolomitos.

Muitas vezes, os aquíferos podem ser classificados simultaneamente em mais de um tipo. Por exemplo, um granito pode ter uma zona superior muito alterada onde a circulação é feita através dos poros e uma zona inferior de rocha inalterada, onde a circulação é feita por fraturas. Um aquífero é chamado de poroso quando formado por um agregado de grãos entre os quais existem espaços vazios que podem ser ocupados pela água. Existem ainda, outras formações de material rochoso aonde os espaços vazios correspondem a diaclases e fraturas.

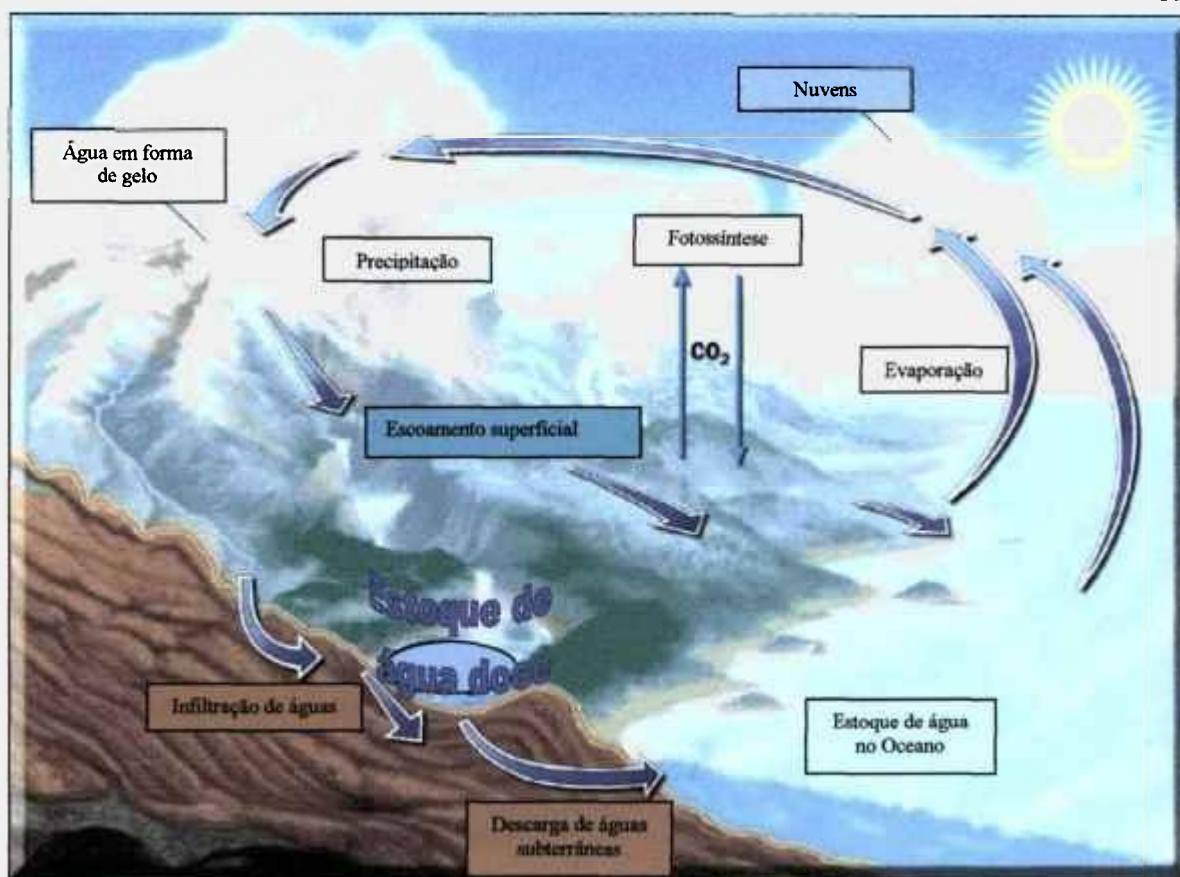


FIGURA 4 – Representação do ciclo hidrológico.

O nível d'água nos aquíferos não é estático, podendo variar devido a:

- precipitação pluviométrica ocorrida;
- extração de água subterrânea;
- efeitos de maré nos aquíferos costeiros;
- variação súbita de pressão atmosférica, principalmente no inverno;
- alteração no regime de escoamento dos rios influentes (que recarregam os aquíferos);
- evapotranspiração, etc.

A água subterrânea pode ressurgir à superfície (nascentes), alimentar reservatórios superficiais ou ser descarregada diretamente no oceano. Muitos rios são alimentados por nascentes, o que faz com que esses rios apresentem caudal durante todo o ano, mesmo quando não ocorre precipitação. Os rios podem em determinada altura de seu percurso contribuir para a recarga do aquífero (rios influentes). Assim, a má qualidade que por vezes se verifica nas águas superficiais pode ser transmitida às águas subterrâneas e vice-versa.

A quantidade de água e a velocidade com que esta circula nas diferentes etapas do ciclo hidrológico vão ser influenciadas por diversos fatores como, por exemplo, vegetação, altitude, topografia, temperatura, tipo de solo e geologia.

2.2. Definição e importância da descarga de águas subterrâneas no ambiente costeiro

A água subterrânea constitui uma via importante de entrada de vários nutrientes e poluentes em ambientes marinhos costeiros e outros corpos de água superficial (Capone e Bautista 1985, Capone e Slater 1990, Johannes 1980, Valiela *et al.* 1990).

Alguns radionuclídeos naturais como ^4He , ^3He , ^3H , ^{222}Rn , ^{226}Ra e alguns compostos orgânicos como o metano, CH_4 , podem ser utilizados como traçadores da descarga de águas subterrâneas para o mar em regiões costeiras. Recentemente, esta técnica tem sido aplicada em vários estudos ambientais, destacando-se principalmente:

- em oceanografia biológica, na avaliação quantitativa da entrada de nutrientes disponíveis para o fitoplâncton nos oceanos, em modelos que visam estimar a variação de biomassas;
- em hidrologia, na estimativa do fluxo total de água subterrânea que entra no mar, em modelos de avaliação de impacto ambiental em regiões costeiras e estuarinas (Cable *et al.* 1996a, Cable *et al.* 1996b, Cable *et al.* 1997a, Cable *et al.* 1997b, Corbett *et al.* 1997);
- em geoquímica, na previsão do comportamento ambiental de radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th em regiões estuarinas e oceânicas (Cowart e Burnett 1994, Cowart e Osmond 1977, Moore *et al.* 1995, Moore 1996, Moore e Church 1996, Moore 1997, Moore e Shaw 1998, Moore 1999).

Várias forças de origem terrestres e marinhas podem influenciar os fluxos dos fluidos subterrâneos na zona costeira. Os gradientes hidráulicos no continente podem ocasionar a descarga de água subterrânea na região costeira e podem contribuir para os fluxos de constituintes provenientes de aquíferos confinados na região da plataforma. Os processos marinhos, tais como a variação da maré e gradientes de pressão, gerados pelas correntes podem induzir o fluxo de fluidos intersticiais em qualquer região da plataforma, onde os sedimentos permeáveis estiverem presentes (FIG.5).

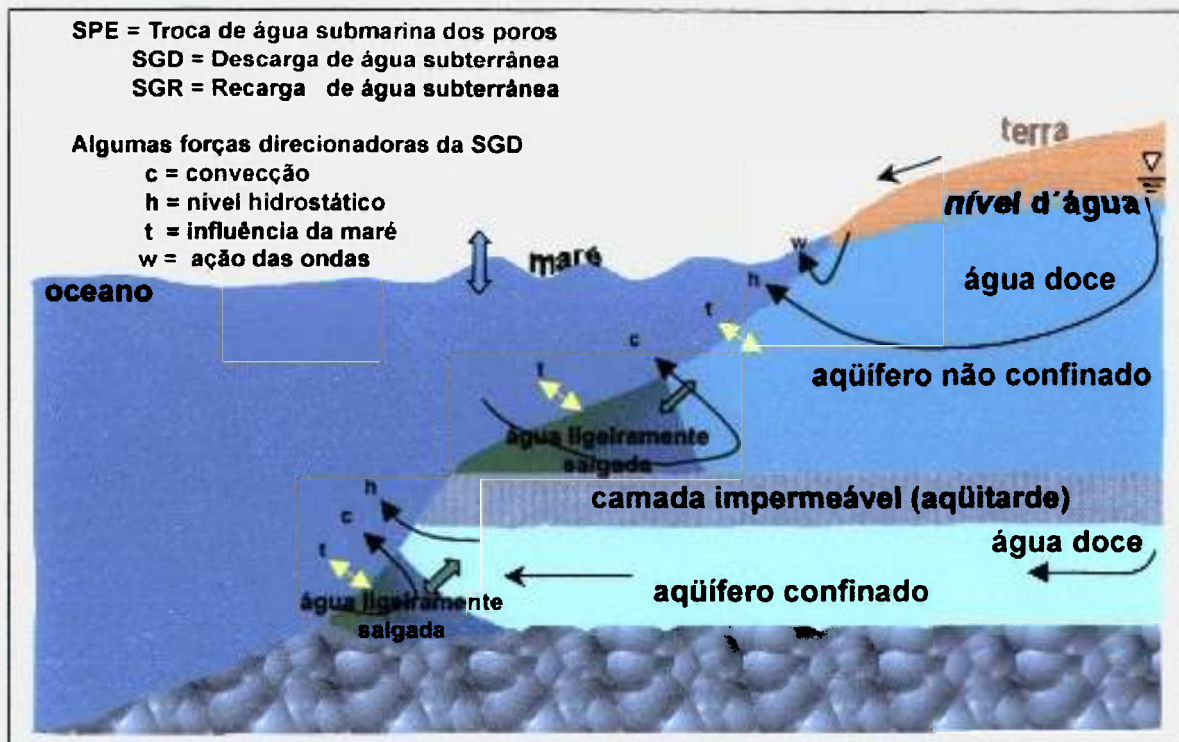


FIGURA 5 - Diagrama ilustrando a troca de fluidos (sem escala) dos processos associados com a recarga e descarga de fontes subterrâneas para a região costeira. As setas indicam o movimento dos fluidos. Modificado de Thibodeaux e Boyle (1987).

As forças terrestres e marinhas sobrepõem-se espacialmente e a advecção do fluido medido através dos sedimentos costeiros pode ser um resultado de forças compostas. Nós definimos assim, a descarga de águas subterrâneas (SGD) como todo e qualquer fluxo de água em margens continentais do fundo do mar para o oceano, independentemente da composição do fluido ou da força direcionadora. Assim, a composição da SGD pode variar de caso para caso, podendo ser água doce descarregando no fundo do oceano, água do mar recirculada ou ainda uma combinação das duas.

A SGD é caracterizada geralmente por baixos fluxos específicos, que tornam a sua detecção e a quantificação difíceis. Entretanto, uma vez que estes fluxos ocorrem ao longo de áreas muito extensas, o fluxo total pode ser significativo. Estes fluidos, derivados do continente ou compostos de água do mar re-circulada, irão reagir com os elementos presentes nos sedimentos. Estas reações podem aumentar substancialmente as concentrações dos nutrientes, do carbono, e dos metais nesses fluidos. Desta maneira, a

SGD pode ser uma fonte de constituintes importantes do ponto de vista biogeoquímico para a zona costeira. Isto pode resultar em poluição difusa em locais aonde existe água subterrânea contaminada.

Ao nível global, a descarga de águas subterrâneas foi estimada como um pequeno percentual do fluxo total de água doce para os oceanos. Uma estimativa recente sugere um valor de 2.400 km³ de água doce descarregada por ano (o que corresponde a cerca de 6% da descarga anual dos rios). Desse total, 1.500 km³ por ano deriva de continentes e 900 km³ por ano tem sua origem em regiões insulares (UNESCO 2004).

2.2.1. Histórico

Embora não tão evidente quanto a descarga do rios, a água subterrânea dos continentes também descarrega diretamente no oceano, sempre que um aquífero costeiro estiver conectado com o fundo mar. Aquíferos artesianos podem se estender através de distâncias consideráveis da costa, debaixo da plataforma continental com descarga para o oceano em seus pontos de surgência (Kohout 1966; Zektser 2000). Em alguns casos, estes aquíferos mais profundos podem ter fraturas ou outras rupturas nas camadas superiores confinadas, permitindo a troca de fluidos entre água subterrânea e o mar.

A descarga de águas subterrâneas (SGD) foi negligenciada cientificamente durante muitos anos por causa da dificuldade inerente a sua estimativa e a percepção de que este processo era sem importância. Esta percepção está mudando. Nos últimos anos reconheceu-se que em alguns casos, a descarga de águas subterrâneas no mar pode ser volumetricamente e quimicamente importante (Johannes 1980). Uma década depois do trabalho inicial de Johannes, Valiela e D'Elia (1990) publicaram uma compilação sobre o assunto e afirmaram “nós estamos ainda no estágio exploratório deste tema”. A exploração continuou, existe agora uma concordância de que a entrada de água subterrânea pode ser quimicamente e ecologicamente importante para águas costeiras.

Nos últimos anos, o comitê científico em pesquisas oceânicas (SCOR) constituiu dois grupos de trabalho para examinar este tema emergente. O grupo de trabalho SCOR WG-112 “Magnitude da descarga de água subterrânea e sua influência em processos oceanográficos costeiros” foi estabelecido em 1997 para definir com maior precisão como a descarga de águas subterrâneas influencia processos químicos e biológicos na zona

costeira (Burnett 1999). O grupo de trabalho SCOR WG- 114 “Transporte e reação em sedimentos marinhos permeáveis” foi estabelecido em 1999 para investigar a importância do fluido percolando através de sedimentos permeáveis para os ciclos biogeoquímicos locais e globais e a sua influência em ambientes circunvizinhos (Boudreau *et al.* 2001).

O conhecimento histórico a respeito da descarga de águas subterrâneas no mar existe há vários séculos. De acordo com Kohout (1966), o geógrafo romano, Strabo, que viveu de 63 a.C. a 21 d.C., mencionou a existência de uma fonte submarina à 2,5 milhas além da praia de Latakia, Síria, perto da ilha de Aradus no Mediterrâneo. A água desta fonte foi coletada por um barco, utilizando-se um funil e um pote de couro, e transportada à cidade como uma fonte de água doce. Outros relatos históricos versam sobre vendedores de água em Barém que coletavam a água potável destas fontes submarinas longe da praia em navios para o seu respectivo uso em terra (Williams 1946). Cidadãos etruscos usaram estas fontes costeiras em banhos termais (século II d.C.), além de outras fontes submarinas localizadas ao longo do Mar Negro (Plínio I, século I d.C.).

A descarga de água doce fora da praia foi investigada e utilizada em inúmeros casos como uma fonte alternativa deste recurso. Um exemplo em particular desta utilização envolveu a construção de represas no mar perto da costa do sudeste de Grécia. Isto resultou na formação de um lago de água doce no mar, que foi empregado na irrigação de terras adjacentes ao litoral (Zektser 1996).

Embora existam fatos históricos evidenciando a ocorrência da descarga direta de águas subterrâneas no mar há muito tempo, sempre houve a carência de conhecimentos relacionada ao fenômeno. Do ponto de vista contemporâneo, com a crescente escassez das reservas de água doce em todo o mundo, surgiu a necessidade de se identificar e a manter prováveis reservas subterrâneas potáveis, tarefa essa desempenhada pelos hidrogeólogos. Na região da praia, o interesse principal dos trabalhos realizados no âmbito da hidrogeologia enfocou o processo de intrusão da água salgada no continente, mapeando-se a interface água salgada - água doce nestes aquíferos costeiros.

Os primeiros estudos clássicos nesta área utilizaram a relação de Ghyben-Herzeberg (Baon-Ghyben 1888, Herzberg 1901), mas os resultados experimentais obtidos indicaram uma distribuição hidrostática não realista. Os resultados mostraram ainda que não se podia prever a geometria da camada de água a partir do balanço gravitacional entre a água doce e a interface água doce - salgada, mas somente estimar a profundidade da interface se a elevação do nível freático (nível d'água) fosse conhecido. Teoricamente, uma distribuição hidrostática verdadeiramente estável, encontraria água subterrânea salina em toda parte abaixo do nível do mar. A manutenção da camada de água doce requer a existência de um equilíbrio dinâmico, suportado pela recarga.

2.2.2. Metodologias utilizadas na estimativa da SGD

As metodologias disponíveis para se estimar a descarga de águas subterrâneas em ambientes marinhos costeiros são fundamentadas em:

- a) modelagem, incluindo cálculos simples do balanço hidrológico;
- b) medidas diretas, restritas ao uso de câmaras bentônicas, também denominadas medidores manuais tipo "seepage" (que em inglês significa infiltração);
- c) medidas indiretas, com o mapeamento da resistividade/ condutividade e transmissão de calor;
- d) uso de traçadores, incluindo espécies naturais (^{222}Rn , ^{226}Ra , CH_4) e artificiais (SF_6).

Os radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e do ^{232}Th tem sido utilizados em larga escala e com excelentes resultados para se estimar a SGD (Cable *et al.* 1996; Corbett *et al.* 2000; Moore 1996; Moore 1998; Moore e Shaw 1998; Moore 1999; Rama e Moore 1996).

Traçadores geoquímicos naturais como o ^{222}Rn e o ^{226}Ra , quando determinados em águas costeiras, são vantajosos em estimativas regionais da SGD, uma vez que os seus sinais representam valores integrados na coluna d'água. Estes radionuclídeos encontram-se enriquecidos na água subterrânea, podem ser detectados em concentrações muito baixas e são conservativos.

Quando se utilizam ^{222}Rn e ^{226}Ra como traçadores, vários parâmetros complementares devem ser medidos ou definidos, incluindo as condições da área de influência (área, volume), a composição da água, as entradas e retiradas desses elementos do sistema, o tempo de residência da água superficial e as razões de atividade iniciais dos elementos de interesse na região-fonte. As concentrações iniciais incluem aquelas presentes na água do mar, dos rios, subterrânea, chuvas, produção *in situ*, transporte horizontal da coluna d'água, mistura e ressuspensão dos sedimentos ou difusão dos sedimentos do fundo.

As retiradas incluem o decaimento *in situ*, transporte horizontal da coluna d'água, vórtices de difusão horizontal e vertical e evasão para a atmosfera.

Através de modelos de caixa simples e de um balanço de massas incorporando a advecção dos sedimentos e o transporte na coluna d'água, a aproximação geoquímica pode representar um método sensível para se estimar a SGD.

CAPÍTULO 3 – ISÓTOPOS DE Ra COMO TRAÇADORES DE MASSAS D'ÁGUA COSTEIRAS E DA DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Este capítulo irá apresentar os princípios em que se fundamentam a aplicação dos isótopos naturais de Ra como um traçador de massas d'água costeiras, além de algumas características físicas e químicas consideradas importantes para os métodos radioquímicos de separação descritos neste trabalho.

Como já foi mencionado no capítulo introdutório, nos últimos anos os isótopos naturais de Ra tem sido empregados para elucidar processos de transporte que ocorrem na região costeira em virtude das suas propriedades únicas, que o tornam especialmente indicado como um traçador de massas d'água (Levy e Moore 1985, Schmidt e Reyss 1996, Moore 1997, Moore e Shaw 1998, Krest *et al.* 1999, Moore 2000). O Ra não é um elemento bioativo ou partícuro-reativo na água do mar, podendo ser tratado como um traçador conservativo, e ao contrário da salinidade, ele não afeta as propriedades físicas de uma massa d'água.

Quatro isótopos naturais de Ra ocorrem naturalmente no meio ambiente como produtos de decaimento das séries naturais do U e do Th. O Ra atinge o oceano toda vez que águas continentais em contato com estes elementos presentes em sedimentos dos rios, partículas em suspensão e /ou sólidos dos aquíferos alcançam a interface água-doce/ água salgada. Quando o Ra ligado ao material particulado em suspensão na água doce encontra a água salgada, ele é dessorvido preferencialmente por troca-iônica com cátions sódio, cálcio e magnésio. Como resultado desse processo, existe um grande aporte de Ra de pântanos salinos, manguezais, estuários e na descarga de água subterrânea para o mar (Moore 1996, Rama e Moore 1996, Moore e Shaw 1998). Estas fontes tornam o Ra um traçador de grande aplicabilidade em estudos de circulação de massas d'água na plataforma.

3.1.O elemento químico rádio

O rádio é o elemento químico de número atômico (Z) 88. Na tabela periódica ele pertence ao grupo 2A (ou 2 seguindo-se a nova orientação da IUPAC) e ao sétimo período, sendo um dos constituintes dos metais alcalino-terrosos. Foram identificados 25 (vinte e cinco) isótopos deste elemento químico com massas atômicas compreendidas entre 206 e 230, porém os isótopos mais abundantes na natureza são o ^{226}Ra , emissor de partículas alfa com meia-vida de 1.620 anos e o ^{228}Ra , emissor de partículas beta com meia-vida de 5,75 anos. Estes radionuclídeos são produtos de decaimento das séries naturais do ^{238}U e ^{232}Th , respectivamente e são os isótopos de rádio de maior toxicidade do ponto de vista radiológico devido às meias-vidas relativamente longas que apresentam. Quando ingerido ou inalado o Ra apresenta comportamento metabólico similar ao do cálcio, sendo 70% da quantidade incorporada assimilada pelos ossos e os restantes 30% distribuídos uniformemente nos tecidos moles (ICRP 1997).

Além dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra , ocorrem naturalmente outros dois isótopos que são emissores de partículas alfa, o ^{223}Ra com meia-vida de 11,4 dias e o ^{224}Ra com meia-vida de 3,6 dias. O ^{223}Ra é um membro da série do ^{235}U e o ^{224}Ra é um membro da série do ^{232}Th .

3.2.Propriedades físico-químicas

O rádio é um elemento alcalino-terroso com propriedades químicas muito semelhantes às do bário. O elemento apresenta em solução apenas o estado de oxidação +2 e devido ao seu caráter altamente básico, este íon bivalente não é facilmente complexado. A maior parte dos compostos de rádio são sais brancos quando recentemente preparados, tornando-se amarelados e finalmente acinzentados com o tempo devido a autodecomposição ocasionada pela emissão de partículas alfa.

Os cloretos, brometos e nitratos de rádio são solúveis em água, mas suas solubilidades decrescem com o aumento da concentração do respectivo ácido mineral. O cloreto de rádio e o brometo são menos solúveis que os correspondentes sais de bário e o nitrato de rádio é mais solúvel que o nitrato de bário. Estes compostos são utilizados em métodos de separação de bário e rádio. O hidróxido de rádio é mais solúvel dos hidróxidos dos metais alcalino-terrosos e mais básico que o hidróxido de bário. É mais solúvel que os

hidróxidos de actínio e tório e pode ser separado destes elementos por precipitação com hidróxido de amônio. O rádio forma vários tipos de compostos insolúveis. Os mais conhecidos são apresentados na TAB.1. Além destes apresentados, os fosfatos, os oxalatos e os sulfitos de rádio também co-precipitam com os correspondentes sais de bário.

Muitos dos compostos de rádio são mais insolúveis que os correspondentes sais de bário e concentram-se no precipitado formado de misturas bário-rádio. Uma exceção é o carbonato de rádio, que é mais solúvel que o carbonato de bário e concentra-se na fração solúvel quando presente quando presente numa mistura de carbonatos de bário e rádio.

O rádio coprecipita com a maioria dos compostos de bário, o que ocorre em menor extensão com os compostos de estrôncio e chumbo.

O sulfato de rádio é o mais insolúvel dos sulfatos dos alcalino-terrosos e provavelmente o composto de rádio mais insolúvel que se conhece. Sua solubilidade é de $2,1 \times 10^{-4}$ g/ 100 g de água. Por este motivo, a precipitação em forma de sulfato é a mais comum para se recuperar o rádio, particularmente com a adição de um carregador de bário. A precipitação é feita pela adição de ácido sulfúrico diluído à solução que contém o rádio.

O sulfato de bário é um carregador excelente para o rádio, adsorvendo-o exatamente quando os cristais de sulfato de bário são formados na precipitação. Imediatamente, uma parte do rádio adsorvido pode ser removida por lavagem dos cristais, mais decorrido um curto intervalo de tempo, o rádio é definitivamente incorporado ao retículo cristalino. A partir deste instante, a migração do rádio dentro do retículo cristalino do sulfato de bário continua lentamente enquanto os cristais isomorfos mistos são formados.

TABELA 1 - Compostos insolúveis de rádio (Kirby e Murrel 1964).

Reagente	Precipitado	Solubilidade em água	Solubilidade em outros reagentes
SO_4^{-2}	RaSO_4	$2,1 \times 10^{-4}$ g/ 100 g (20°C) $K_s = 4,25 \times 10^{-11}$, menos solúvel que BaSO_4	Insolúvel em ácidos diluídos. Solúvel em H_2SO_4 concentrado. Convertido em RaCO_3 por fusão com Na_2CO_3 .
CrO_4^{-2}	RaCrO_4	Muito insolúvel, menos solúvel que o BaCrO_4 .	Solúvel em ácidos fortes (conc. > 1 mol/L). Insolúvel à quente em solução, em solução diluída de Na_2CO_3 .
CO_3^{-2}	RaCO_3	Insolúvel, porém mais solúvel que o BaCO_3 .	Solúvel em ácidos diluídos. Mais solúvel que o BaCO_3 em solução conc. de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
IO_3^{-1}	$\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$	0,176 g/ L a 0°C 0,437 g/ L a 25°C 1,244 g/ L a 78°C 1,705 g/ L a 100°C	
BF_4^{-2}	RaBF_4	Menos solúvel que BaBF_4	
NO_3^{-}	$\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	13,9 g/ 100 g	Insolúvel em HNO_3 80%

O sulfato de rádio pode ser desidratado completamente por aquecimento em ar seco à 300°C. O composto é solúvel em ácido sulfúrico concentrado, mas precipita com a diluição do ácido. Pode ser convertido em carbonato de rádio com a fusão com carbonato de sódio, sendo os carbonatos de bário e rádio solúveis em ácidos minerais diluídos. O sulfato de bário apresenta uma grande capacidade de adsorver isótopos de radônio, sendo muito útil na contagem de amostras. Devido à sua grande insolubilidade, o sulfato de rádio é o composto de rádio que oferece menor risco de contaminação biológica. Ele é largamente empregado na preparação de padrões para o rádio.

O rádio também é co-precipitado com sulfato de estrôncio de modo muito similar à do sulfato de bário, embora esta precipitação não seja tão eficaz quanto a anterior. O sulfato de chumbo II é um carregador razoavelmente bom para o rádio, enquanto a co-precipitação de rádio com o sulfato de cálcio é muito pequena.

O rádio, dentre os metais alcalino-terrosos, é o elemento que tem menor tendência a formar íons complexos. Alguns complexos de rádio são apresentados na TAB.2. Os complexos estão listados na ordem decrescente de estabilidade. Em todos os casos, o rádio se encontra na proporção 1:1 metal para agente complexante. A força de vários complexos foi determinada pela medida da distribuição do rádio presente na solução com e sem agente complexante numa resina catiônica Dowex 50. Também são apresentados na TAB.2 as constantes de formação para alguns complexos de bário, determinadas nas mesmas condições que aquelas usadas para o rádio.

Um composto aniônico de rádio $[\text{RaA}]^{-2}$ com o sal etilenodiaminotetraacetato dissódico (EDTANa_2) é formado na faixa de pH 5,5 a 6,9. Este complexo não se forma abaixo do pH 4,5, enquanto que na faixa de pH 7,0 a 8,0 ions de rádio não livres podem ser detectados na solução.

O complexo aniônico com nitrilotriacetato $[\text{RaX}]^{-}$ é formado na faixa de pH 6,0 a 8,0.

A grande estabilidade do complexo de bário com EDTA tem sido utilizada para a separação fracionada de bário e rádio por troca iônica e por precipitação fracionada com HCl depois de dissolver a mistura dos sulfatos em uma solução de EDTA dissódico em meio amoniacal.

TABELA 2 – Formação de complexos de rádio com alguns ácidos orgânicos (Kirby e Murrel 1964).

Agente complexante	LogK		Força iônica
	rádio	bário	
Ácido etilenodiamino-tetraacético (EDTA)	7,12	7,69	-----
Ácido nitrilotriacético (NTA)	5,75	6,17	-----
Ácido cítrico	2,36	2,54	0,16
Ácido sulfosalicílico	1,90	--	0,16
Ácido oxálico	1,80	--	0,16

3.3. Fontes de rádio no meio ambiente

As principais fontes dos isótopos naturais de rádio no meio ambiente são as rochas e minerais contendo urânio e tório, que são seus elementos precursores, muito embora as concentrações e proporções destes elementos variem em diferentes tipos de rochas (NCRP 1987). Em geral, rochas originadas do resfriamento do magma (como por exemplo os basaltos escuros) contém as atividades mais baixas de U e Th, uma vez que eles são incompatíveis com a formação cristalina destes minerais. Do mesmo modo, os minerais de quartzo contém pequena quantidade destes isótopos. Minerais silico-aluminosos formados mais tarde no processo de resfriamento do magma contém mais U e Th.

Rochas sedimentares geralmente têm maior concentração de U e Th, especialmente aquelas tais como rochas moles, que contém material orgânico redutor das formas de U adsorvidas e Th na forma partícula-reativa. Comparáveis com xistos são as crostas continentais e os solos. Rochas carbonáticas originadas das conchas, esqueletos de corais e outras biotas marinhas são ricas em urânio, mas não em tório devido a substituição do cálcio pelo urânio durante sua formação. Devido a este enriquecimento, os isótopos de rádio que ocorrem nas séries do urânio são também os mais frequentes nos carbonatos (isto é, ^{226}Ra da série ^{238}U e ^{223}Ra da série ^{235}U). Carbonatos enriquecidos com minerais de apatita, inclusive fosforitas, mostrarão enriquecimento semelhante. Isto será notado de qualquer modo na abundância natural dos dois parentes das duas séries do U, que diferem significativamente, pois a ocorrência de ^{238}U é cerca de 99% de toda ocorrência natural

deste elemento. Deste modo, o ^{226}Ra é consideravelmente mais abundante do que o ^{223}Ra , com proporções de atividade de aproximadamente 1:1:0,05:1 para $^{226}\text{Ra} : ^{228}\text{Ra} : ^{223}\text{Ra} : ^{224}\text{Ra}$.

Os isótopos de Ra também estão presentes na água do mar, sendo produzidos continuamente na coluna d'água pelo decaimento de seus precursores U e Th dissolvidos; contudo, somente o ^{226}Ra pode ser encontrado em atividades substanciais no mar aberto (Broecker *et al.* 1967, Moore 1969, Kaufman *et al.* 1973, Moore 1976). Os outros três isótopos são menos abundantes devido à combinação do decaimento mais rápido dos isótopos precursores menos abundantes e da presença de elementos partículo-reativos (tório, protactínio e actínio) que são retirados da coluna d'água por arraste. Enquanto o ^{228}Ra está presente na água do mar em pequenas quantidades, os isótopos de meias-vidas curtas não-suportados podem estar ausentes após a quebra da plataforma. As atividades de ^{226}Ra e ^{228}Ra no Atlântico Norte determinadas por Moore (1969) e Kaufman *et al.* (1973) são apresentadas na TAB.3.

Quando utilizamos um isótopo de Ra como traçador de massas d'água costeiras, é necessário avaliar a concentração de rádio em excesso. No caso do ^{224}Ra , a atividade em excesso pode ser determinada facilmente calculando-se a atividade inicial e fazendo-se a medida subsequente dos filhos do ^{228}Th , que também é adsorvido em fibras de acrílico impregnadas com dióxido de manganês, utilizadas na coleta e pré-concentração destes elementos. O ^{224}Ra suportado pelo decaimento do ^{228}Th poderá, então, ser subtraído da medida inicial para se obter a atividade de ^{224}Ra em excesso (FIG.6). Um procedimento similar pode ser utilizado para se obter a atividade de ^{223}Ra em excesso que não é suportada pelo ^{227}Ac dissolvido.

TABELA 3 – Concentrações médias de Ra no Oceano Atlântico Norte (Rasmussen 2003).

Localização	Amostra	Distância (km)	Salinidade	²²⁴ Ra _{ex} (dpm/ 100L)	²²³ Ra (dpm/ 100L)	²²⁸ Ra (dpm/ 100L)	²²⁶ Ra (dpm/ 100L)
Nantucket	NS2-025	110	33,22	0,66	0,09	8,85	9,71
Região centro-norte	NS3-119	100	32,55	1,26	0,11	17,18	9,55
	NS3-118	106	32,56	1,15	0,27	12,37	7,39
Média		105	32,78	1,02	0,16	12,8	8,88
Desvio			0,38	0,32	0,1	4,18	1,3
Padrão							
Delaware	DEA-009	94	33,68	0,79	0,09	7,05	8,15
Região central	DEA-010	99	33,72	0,79	0,07	7,26	7,2
	DEA-011	104	34,72	0,4	0,07	6,55	8,94
	DEA-024	95	33,71	1,35	0,03	7,3	7,81
	DEA-055	95	33,87	0,19	0,06	8,16	8,73
	DEA-054	100	33,86	0,1	0,04	7,73	8,93
	DEA-053	105	34,18	0,64	0,04	7,27	7,95
	Média		99	33,96	0,61	0,06	7,33
Desvio padrão			0,37	0,43	0,02	0,51	0,65
Cabo Fear-	11	98	36,26	0,04	0,02	--	--
Rio Savannah	136	98	36,29	0,00	0,13	8,16	8,84
Região sul (Moore, 2000)	179	95	35,26	0,00	0,15	11,17	9,63
	180	106	35,96	0,58	0,13	7,53	10,10
	185	102	35,74	--	--	11,03	10,51
	223	100	36,23	0,10	0,05	4,82	8,20
	226	100	35,89	0,00	0,08	6,73	8,73
	Média		100	33,96	0,12	0,09	8,24
Desvio padrão			0,37	0,05	0,05	2,48	0,89
Atlântico	LV-8	--	--	--	--	2,90	8,29
Norte/Giro	Ra-11	--	--	--	--	1,60	8,42
oeste	LV-6	--	--	--	--	1,50	8,82
(Moore, 1969)	966	--	--	--	--	2,60	8,67
(Kaufman e col., 1973)	965	--	--	--	--	3,50	8,54
	849	--	--	--	--	3,50	8,54
	1007	--	--	--	--	2,90	8,53
	903	--	--	--	--	2,00	8,70
	964	--	--	--	--	3,10	8,38
Média					2,73	8,60	
Desvio					0,75	0,14	
padrão							
Atlântico	1001	--	--	--	--	1,50	8,33
Norte/Giro	1002	--	--	--	--	1,70	8,95
central	1003	--	--	--	--	1,40	8,24
(Kaufman e	1004	--	--	--	--	1,30	8,67
col., 1973)	1005	--	--	--	--	1,40	8,24
	1006	--	--	--	--	1,70	8,50
Média						1,50	8,49
Desvio						0,17	0,28
padrão							

Obs: 1dpm = 60 Bq

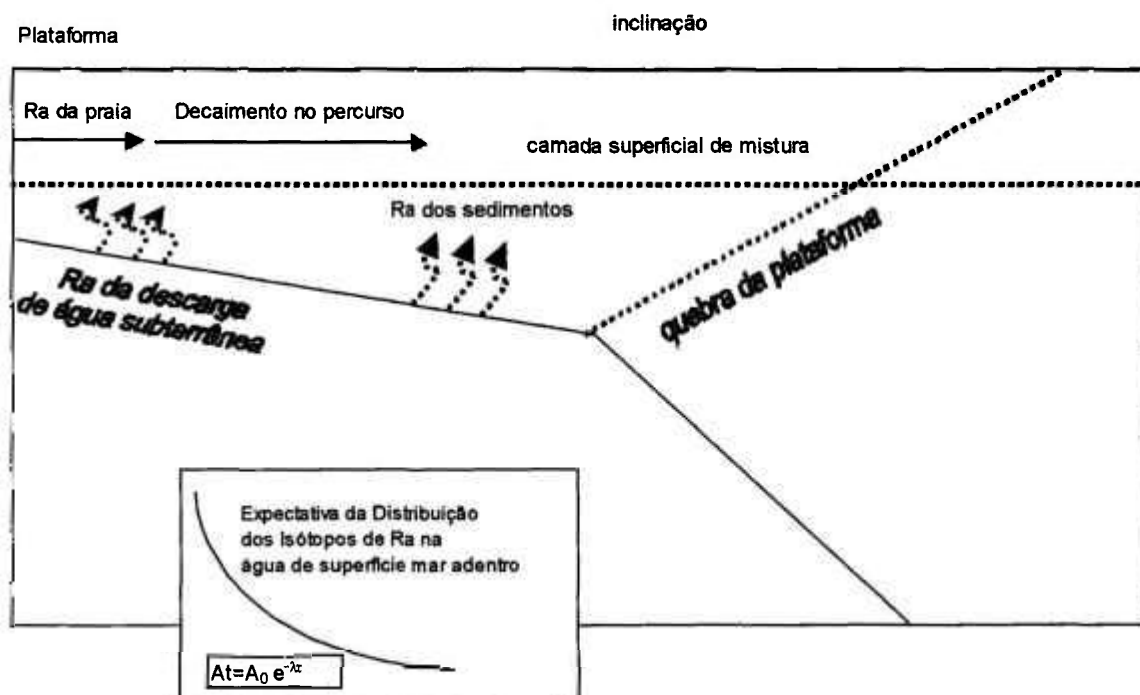


FIGURA 6 – Distribuição simplificada das fontes de Ra para a água do mar, incluindo sedimentos e descarga de água subterrânea.

Devido as suas meias-vidas relativamente longas, ^{226}Ra e ^{228}Ra podem ser encontrados em atividades facilmente detectáveis no mar aberto. Uma vez que as suas meias-vidas são da mesma ordem de grandeza que o tempo de mistura dos oceanos, as atividades consideravelmente altas de ^{226}Ra podem ser observadas no Atlântico, com valores médios de cerca de 8 dpm/ 100 L (133 mBq/ 100 L). A atividade média de ^{228}Ra no oceano Atlântico, aproximadamente 1,5 dpm/ 100 L (25 mBq/ 100 L), é um reflexo da sua meia-vida mais curta. As atividades médias destes isótopos no mar aberto podem ser subtraídas das atividades encontradas na região costeira para se estimar as atividades em excesso de ^{226}Ra e ^{228}Ra em uma dada amostra.

Outra fonte dos isótopos de Ra para a coluna d'água do mar são os sedimentos marinhos, principalmente aqueles que contém altas concentrações de Th e U acumulados nas partículas depositadas. Areia e cascalhos, que são compostos principalmente de quartzo, possuem concentrações relativamente baixas dos isótopos precursores, mas siltes finos e argilas, transportados em suspensão, podem contribuir para a presença de quantidades significantes dos isótopos de Ra nas águas de fundo, especialmente se o

arraste de material particulado for elevado nas camadas de água superiores. Como a maior parte do Ra ligado à superfície do material particulado terá dessorvido na coluna d'água salgada, a difusão de Ra dos sedimentos depende da regeneração dos isótopos precursores após a deposição. Este processo é em parte afetado pelas meias-vidas dos diferentes isótopos de Ra que determinam quanto tempo é necessário para atingir o equilíbrio radioativo com seus respectivos elementos precursores. Os isótopos de Ra de meias-vidas curtas entrarão em equilíbrio com os precursores de meias-vidas longas rapidamente. A atividade de ^{228}Ra , por exemplo, é regenerada cerca de 280 vezes mais rápido que a atividade de ^{226}Ra (Krest *et al.* 1999). A razão de atividade dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra em particular é regenerada rapidamente a partir do Th depositado nos sedimentos. A razão de atividade de um isótopo de Ra de meia-vida curta em relação a um de meia-vida longa é esperada ser mais alta em águas aonde a ressuspensão dos sedimentos ocorreu recentemente do que aquelas nas quais o quarteto de isótopos foi introduzida por uma fonte de água que tenha tido tempo de residência suficientemente longo para permitir que todos os isótopos entrem em equilíbrio, tal como a água subterrânea.

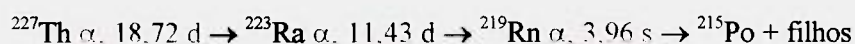
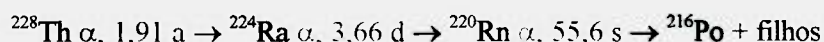
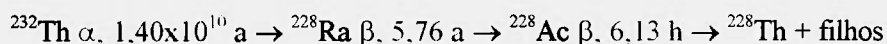
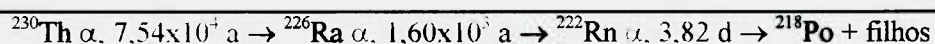
Medidas das atividades de ^{224}Ra na enseada de Long Island realizadas por Torgersen *et al.* (1996) revelaram que enquanto a água próxima da praia apresentava concentrações aumentadas deste isótopo, a água de fundo coletada no centro da enseada se encontrava duas vezes mais enriquecida em ^{224}Ra , possivelmente devido à presença de sedimentos com granulometria muito fina. Estes autores também observaram que em água com concentrações aumentadas de oxigênio, os óxidos de manganês poderiam precipitar na superfície dos sedimentos difundindo mais Ra para a coluna d'água, influenciando os fluxos relativos desse elemento. Li *et al.* (1979) observaram que nem sempre há uma correlação linear entre os isótopos de Ra e a salinidade na região estudada em Nova Iorque, como era esperado quando a principal fonte de isótopos de Ra para o sistema é a água doce. Isto pode ser um indicativo de um processo de mistura vertical, sendo a fonte dos isótopos de Ra os sedimentos.

A difusão de Ra dos sedimentos pode aumentar as concentrações desse isótopo em amostras de água costeiras, alcançando a superfície quando houver uma mistura vertical considerável, ressurgência na plataforma, passagem de correntes por planícies rasas ou ainda pela descarga de águas subterrâneas.

3.4. Estimativa do tempo de mistura de massas d'água na região costeira calculada pelo balanço de massa das concentrações de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra

Os isótopos naturais de Ra são produzidos no decaimento de um isótopo de Th precursor. Devido ao fato do Th permanecer fortemente ligado ao material particulado, enquanto os isótopos de Ra são mobilizados por dessorção no ambiente marinho ocasionado pelo aumento da força iônica da solução, os sedimentos são uma fonte contínua de Ra, em taxas definidas pelas diferentes constantes de decaimento destes radionuclídeos. A TABELA 4, apresentada a seguir, ilustra de maneira simplificada as relações pai-filho para os quatro isótopos naturais de Ra, pertencentes às séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th .

TABELA 4 - Relações pai-filho simplificadas para os quatro isótopos naturais de Ra, pertencentes às séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . Os tipos de decaimento e as meias-vidas físicas são apresentadas no início das setas, direcionadas para o radionuclídeo filho subsequente.



Uma estimativa simplificada do tempo de troca das massas d'água é derivada dos gráficos de variação das atividades dos isótopos de Ra determinadas ao longo da Plataforma. Uma mistura rápida carregará os traçadores mais rápido costa afora, do que no caso de uma mistura lenta. Os respectivos tempos de mistura aparentes podem ser calculados pela seguinte expressão:

$$^{223}\text{Ra}_{obs} = ^{223}\text{Ra}_i \times \text{fEM} \times e^{-\lambda \cdot 223t} \quad (1)$$

Em que:

λ ^{223}Ra = constante de decaimento do ^{223}Ra , $0,0608 \text{ d}^{-1}$.

$^{223}\text{Ra}_i$ = quantidade inicial de ^{223}Ra presente na água.

fEM = fração da quantidade inicial remanescente na amostra (%).

(3)

Uma expressão análoga a esta pode ser escrita para o ^{224}Ra . Este método indica o tempo decorrido desde que a amostra se tornou enriquecida em Ra e foi isolada da origem.

As hipóteses básicas deste modelo são:

- existe um único e constante valor para as atividades de ^{223}Ra e de ^{224}Ra na região-fonte que não varia em função do período de tempo de interesse;
- nenhuma adição ou retirada de Ra, exceto por mistura e decaimento radioativo, ocorre após a água deixar a região-fonte;
- o oceano aberto contém concentrações de ^{223}Ra e de ^{224}Ra em excesso desprezíveis.

Quando estas hipóteses são assumidas, a expressão apresentada acima fornece o tempo decorrido desde que a água tornou-se enriquecida em ^{223}Ra ou ^{224}Ra . Obviamente, o método apresenta excelentes resultados para águas superficiais que se encontram isoladas do fundo do mar, e deste modo, adições dos traçadores não devem ocorrer depois da água deixar a região-fonte.

Uma incerteza significativa no uso de um único isótopo de Ra para se estimar o tempo de mistura é a determinação da fração da quantidade inicial (fEM) remanescente na amostra. Além disso, tempos de residência variáveis da água costeira, diferenças na descarga de águas subterrâneas e a interação com os sedimentos podem causar variações sazonais nas atividades iniciais de ^{223}Ra e de ^{224}Ra .

Utilizando-se a razão dos isótopos de Ra de meias-vidas curtas, pode-se contornar este problema. Se escrevermos a equação de decréscimo de atividade para o ^{223}Ra e dividirmos esta expressão pela de decréscimo da atividade de ^{224}Ra , teremos:

$$\frac{{}^{223}\text{Ra}_{obs}}{{}^{224}\text{Ra}_{obs}} = \frac{{}^{223}\text{Ra}_i \cdot fEM \cdot e^{-\lambda_{223}t}}{{}^{224}\text{Ra}_i \cdot fEM \cdot e^{-\lambda_{224}t}} \quad (2)$$

Como a fEM pode ser eliminada, podemos reescrever esta expressão:

$$\left[\frac{{}^{223}\text{Ra}}{{}^{224}\text{Ra}} \right]_{obs} = \left[\frac{{}^{223}\text{Ra}}{{}^{224}\text{Ra}} \right]_i \cdot \frac{e^{-\lambda_{223}t}}{e^{-\lambda_{224}t}} \quad (3)$$

Este método é baseado na hipótese de que a razão de atividade inicial (AR) $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ é constante. Os radionuclídeos precursores de meias-vidas longas, ^{231}Pa e ^{232}Th , e seus filhos de meias-vidas curtas, ^{227}Th e ^{228}Th , devem estar presentes em razões de atividade relativamente constantes nos sedimentos costeiros e nos sólidos do aquífero. Conseqüentemente, o decaimento destes isótopos deve produzir uma razão de atividade relativamente constante de ^{223}Ra e ^{224}Ra próximo da costa.

A variação da concentração ou atividade (A) com o tempo (t), em função da distância da costa (x) de um traçador conservativo, não-reativo, em um modelo uni-dimensional pode ser representada como um balanço entre os processos de advecção e difusão molecular. Deste modo, as taxas de mistura horizontal que ocorrem através da Plataforma podem ser determinadas utilizando-se um modelo simples uni-dimensional de difusão horizontal, no qual a distribuição do Ra é um balanço entre a difusão molecular e o decaimento radioativo:

$$\frac{dA}{dt} = Kh \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial x} \quad (4)$$

Em que:

Kh = coeficiente de difusão molecular.

ω = velocidade de advecção.

Efeitos laterais são ignorados nesta aproximação uni-dimensional. Se Kh e ω são constantes, a distribuição ao longo da costa de um traçador conservativo pode ser utilizada para se determinar a importância relativa destes processos no movimento de um sinal (advecção) e na sua respectiva diluição (difusão). Quando a distribuição do traçador ocorre predominantemente por difusão molecular com Kh constante, um gráfico da concentração de atividade vs. distância da costa deverá ser representado por uma linha reta, que cortará o eixo das ordenadas no valor correspondente à atividade inicial dos isótopos de Ra na região-fonte. Um sinal de advecção na direção costa afora poderá ser evidenciado se houver uma curvatura positiva nesta linha reta, enquanto um sinal de advecção do oceano em direção à praia, causará uma curvatura negativa na mesma.

Este modelo assume que não há nenhuma entrada adicional do traçador além da região-fonte. A presença de uma termoclina bem definida durante a realização dos experimentos deverá isolar a massa d'água superficial de outras fontes dos traçadores.

Uma vez adicionados à águas costeiras, os dois isótopos de rádio de meias-vidas longas, ^{226}Ra e ^{228}Ra , podem ser considerados traçadores conservativos. O decaimento do ^{228}Ra ($\lambda = 0,12 \text{ a}^{-1}$) é desprezível. Por exemplo, se o tempo de residência da massa d'água na Plataforma for de 100 dias (em uma super estimativa), espera-se um decréscimo de apenas 3% da atividade inicial de ^{228}Ra devido ao decaimento radioativo. Esta incerteza está incluída no erro inerente à medida. Assim como para ^{228}Ra , nenhum decréscimo de atividade significativo irá ocorrer para ^{226}Ra ($\lambda = 4,33 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$).

No caso dos isótopos de rádio de meias-vidas curtas, ^{223}Ra e ^{224}Ra , um termo de correção para o decaimento deve ser incluído nas equações descrevendo suas respectivas distribuições. A expressão que descreve a distribuição da atividade (gradientes de concentração ao longo da costa) de um traçador radioativo com uma constante de decaimento λ é:

$$\frac{dA}{dt} = Kh \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A \quad (5)$$

Quando a advecção líquida é negligenciável, esta expressão pode ser escrita na sua forma reduzida:

$$\frac{dA}{dt} = Kh \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \lambda A \quad (6)$$

Neste caso, as condições limitantes são:

$$A = A_i \quad \text{para } x = 0 \quad (7)$$

$$A \rightarrow 0 \quad x \rightarrow \infty \quad (8)$$

Assim, quando postulamos que Kh é constante e o sistema está no estado estacionário, podemos escrever:

$$Ax = Ao \exp \left[-x \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \right] \quad (9)$$

Em que:

Ax = atividade do traçador a uma distância x da costa (Bq).

Ao = atividade do traçador na distância zero (Bq).

λ = constante de decaimento radioativo do traçador (tempo^{-1}).

Quando a troca ocorrer predominantemente por difusão molecular (advecção negligenciável) e o sistema estiver no estado estacionário, um gráfico de $\ln {}^{223}\text{Ra}$ ou $\ln {}^{224}\text{Ra}$ em função da distância da costa pode ser utilizado para se estimar Kh :

$$\ln Ax = \ln Ao - x \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \quad (10)$$

Neste caso, pode-se determinar o valor de Kh pela inclinação desta reta:

$$m = \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \quad (11)$$

3.5. Estimativa dos fluxos de ^{226}Ra provenientes da água de superfície

Li e Chan (1979) desenvolveram um modelo de balanço de massa que permite estimar os fluxos dissolvidos e a desorção de Ra no estuário do Rio Hudson. Assumindo a hipótese de estado estacionário e desprezando as eventuais alterações no volume de água pelos fenômenos de evaporação e precipitação, eles formularam três equações para a conservação do volume d'água (Q), salinidade (S) e concentração de um elemento conservativo (C), neste caso ^{226}Ra . Considerando-se essas equações, a seguinte relação foi derivada:

$$C_R + \frac{I_C}{Q_R} = \left(\frac{S_O}{S_O - S_E} \right) C_E - \left(\frac{S_E}{S_O - S_E} \right) C_0 \quad (12)$$

Em que:

I_C = fluxo total de um elemento conservativo por desorção e suprimento dos sedimentos do fundo (g/m^3 e/ou mBq/m^3).

Os subscritos *R*, *E*, *O* referem-se ao rio, ao estuário e oceano, respectivamente.

3.6. Aplicação dos isótopos naturais de Ra para estimar a descarga de águas subterrâneas para as enseadas

O fluxo de ^{226}Ra em excesso para as enseadas é calculado pela seguinte expressão:

$$F_{^{226}\text{Ra}} = \left(\frac{^{226}\text{Ra}_{\text{enseada}} \times \text{Vol. enseada}}{\text{tempo de mistura}} \right) - \left(^{226}\text{Ra}_{\text{rio}} \times \text{Vazão rio} \right) - \left(^{226}\text{Ra}_{\text{sed. enseada}} \times \text{Área enseada} \right) \quad (13)$$

Em que:

$F_{^{226}\text{Ra}}$ = fluxo de ^{226}Ra em excesso para as enseadas (mBq/ d).

$^{226}\text{Ra}_{\text{enseada}}$ = concentração de ^{226}Ra na água do mar dentro da enseada (mBq/ m³).

Vol. enseada = volume da enseada monitorada (m³).

tempo de mistura = tempo de mistura calculado a partir das concentrações de ^{223}Ra , ^{224}Ra e ^{228}Ra (d).

$^{226}\text{Ra}_{\text{rio}}$ = concentração de ^{226}Ra na água do rio que deságua enseada (mBq/ m³).

Vazão do rio = volume d'água descarregado pelo rio na enseada estudada (m³/ d).

$^{226}\text{Ra}_{\text{sed. enseada}}$ = concentração de ^{226}Ra no sedimento de fundo coletado dentro da enseada (mBq/ kg).

Área da enseada = área da enseada monitorada (m²).

Conhecendo-se ainda a concentração de ^{226}Ra na água subterrânea ($^{226}\text{Ra}_{\text{GW}}$), em mBq/ m³, o fluxo de descarga de água subterrânea (F_{GW}), em m³/ d, pode ser estimado pela seguinte relação:

$$F_{\text{GW}} = \frac{F_{^{226}\text{Ra}}}{^{226}\text{Ra}_{\text{GW}}} \quad (14)$$

CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL

Os radionuclídeos naturais encontram-se dissolvidos na água do mar (35 ‰) em concentrações de atividade da ordem de traços e ultra-traços. Por exemplo, as maiores concentrações de ^{238}U e ^{234}U determinadas na água do mar reportadas na literatura são cerca de 2,5 dpm/ L (42 mBq/ L). Se toda essa atividade de ^{238}U presente em 1 L de água do mar fosse medida durante 24 h, considerando-se uma eficiência de contagem de 100 %, seriam obtidas aproximadamente 3.600 contagens (1σ) ao final do processo de medida (Rutgers van der Loeff e Moore 1999).

Entretanto, a maior parte dos radionuclídeos das séries naturais está presente na água do mar na sua forma dissolvida em quantidades que são de 2 a 4 ordens de grandeza inferiores àquela exemplificada anteriormente e, na prática, as metodologias disponíveis geralmente apresentam eficiências de extração e de contagem menores que 100%. Isso faz com que os procedimentos analíticos fundamentados na medida dos eventos de decaimento radioativo necessitem de grandes volumes de amostra (de 20 L a vários m^3) para que se obtenha uma boa estatística de contagem num intervalo de tempo razoável. A adoção de volumes de amostras substancialmente reduzidos (menores que 1 L) tem sido aplicada exclusivamente em métodos instrumentais de análise como a espectrometria de massa, uma ferramenta poderosa para a determinação de radionuclídeos com meias-vidas bem acima de 70 anos. Para todos os isótopos com meias-vidas menores, o uso de pequenos volumes ainda inviabiliza a sua determinação quantitativa.

Os isótopos de Ra são extraídos de grandes volumes das amostras de água do mar, geralmente 200 L, pela sua pré-concentração em um trocador catiônico, preparado no laboratório, as fibras de acrílico impregnadas com dióxido de manganês. Este método tem sido amplamente empregado na extração de radionuclídeos em amostras de água do mar. As colunas de fibras de acrílico- MnO_2 apresentam uma eficiência de extração relativamente alta para a remoção de Th, Pa, Ra e Ac, atingindo-se valores próximos a 100 %, se o volume percolado for elevado. O U infelizmente não é removido pelas colunas de

fibras de acrílico-MnO₂, uma vez que se encontra na forma complexada com carbonatos presentes na água do mar.

4.1.Preparação das fibras de acrílico impregnadas com dióxido de manganês

Para preparação das colunas de fibras de acrílico impregnadas com MnO₂, adquiriu-se um fardo de fibras de acrílico cortadas, de espessura 3,3 DTEX e 55 mm de diâmetro, produzidas pela Companhia Sudamericana de Fibras Brasil Ltda.

No laboratório de radioquímica, pequenas porções de fibras de acrílico limpas (cerca de 100 a 200 g) foram mergulhadas em um béquer de 5 L contendo uma solução 0,5 mol/ L de permanganato de potássio, mantida à temperatura controlada de 80 °C, por cerca de 10 minutos. O KMnO₄ oxida sítios específicos da molécula de acrílico, depositando-se nestes locais na sua forma reduzida, como MnO₂. A seguir, as fibras foram lavadas várias vezes com água purificada Milli-Q, para eliminação dos excessos de KMnO₄ e MnO₂, e deixadas em uma grade para redução do excesso de água e secagem por uma noite. Após a secagem, as fibras de acrílico-MnO₂ foram armazenadas em sacos plásticos e convenientemente guardadas até o instante da coleta.

As fibras de acrílico produzidas deste modo apresentam partículas sub-micrométricas de MnO₂ ligadas quimicamente. O MnO₂ está presente na proporção de 8 a 10 % em massa nessas fibras tratadas quimicamente com KMnO₄ (Rutgers van der Loeff e Moore 1999). A reação pode ser conduzida em um béquer ou em recipientes de 20 L. Se o procedimento for realizado em larga escala, é necessário notar que a reação é exotérmica, requerendo refrigeração para prevenir o superaquecimento, uma vez que o calor dissipado pode ocasionar acidentes.



FIGURA 7 - Fibras de acrílico impregnadas com MnO₂ para a utilização nas colunas adsorvedoras de isótopos de rádio.

4.2. Localização da área de estudo e coleta das amostras de água do mar

A área de estudo localiza-se na região Norte do Estado de São Paulo, entre as latitudes de 23°30'S e 23°50'S e as longitudes de 44°55'W e 45°18'W (FIG.8). Foram estudadas as enseadas de Ubatuba, do Flamengo (Base do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo), da Fortaleza e do Mar Virado.

As características geológicas/ geomorfológicas da área estudada são fortemente controladas pela presença de granitos e migmatitos da Serra do Mar (altitudes acima de 1.000 m), que atinge as praias em quase toda a sua extensão e limitando os sistemas de drenagem superficial e das planícies costeiras do período Quaternário (Mahiques 1995). Na maior parte da área, os sedimentos contêm principalmente silte e areias muito finas, com poucas amostras apresentando areia grossa e argilas em sua distribuição. A ação das ondas é o fenômeno hidrodinâmico responsável pelos processos sedimentares do fundo na área costeira e na plataforma continental interna adjacente. Duas direções de ondas predominantes afetam o local. Ondas provenientes do S-SO estão associadas a passagem de frentes frias na região e são as mais importantes em termos de retrabalhar os sedimentos

previamente depositados. Ondas oriundas de L-NE são principalmente geradas por trocas de massas de ar e também após a passagem de frentes frias, sendo importantes para a dinâmica do fundo. A interação dessas direções de ondas com a extensão e orientação das bocas das baías, além da presença de ilhas na plataforma interna ocasionam a ocorrência de variações sensíveis na dinâmica característica das enseadas, apesar das mesmas serem consideradas baías fechadas. A entrada de sedimentos terrígenos é fortemente dependente do regime de chuvas, levando a uma maior contribuição de sedimentos durante o verão. Durante o verão, o avanço da massa de Água Central do Atlântico Sul (ACAS) na região costeira provoca o deslocamento da massa de Água Costeira (AC) (Castro Filho *et al.* 1987), rica em materiais particulados em suspensão, causando o transporte desses sedimentos para fora da plataforma continental. No inverno, a retração da ACAS e o decréscimo das chuvas restringe a entrada de sedimentos do continente. A pluviosidade anual média é cerca de 1.803 mm, com os maiores valores sendo observados em Fevereiro. As marés do nível do mar variam de 0,5 a 1,5 m, com as maiores oscilações ocorrendo nos meses de Agosto/ Setembro devido ao grande volume de águas quentes, provenientes da Corrente do Brasil (Mesquita 1997).

Para os propósitos do presente estudo, foram realizadas duas campanhas de amostragem de água do mar na região de Ubatuba: em Janeiro de 2002 e Novembro de 2003. Todos os dados coletados nesta região são representativos do verão.

Em Janeiro de 2002, foram coletadas 27 amostras de água do mar, 11 de água subterrânea e 1 amostra de água de superfície nas enseadas de Ubatuba. Em Novembro de 2003, foram coletadas 16 amostras de água do mar e 4 de água subterrânea.

Em cada local, para a determinação das concentrações dos isótopos naturais de Ra, foram coletadas amostras de água do mar em profundidades variando de 0 a 6 m. Uma análise criteriosa da profundidade de coleta foi feita no local, após a realização das medidas dos perfis salinidade/ temperatura/ profundidade com o auxílio do medidor tipo 2'Micro-CTD Falmouth Instruments Inc.



FIGURA 8 - Localização da área de estudo.

As amostras foram coletadas com o auxílio de uma bomba submersível, sendo transferidas para tambores de polietileno com 200 L de capacidade (FIG.9). Para cada amostra de água do mar coletada para a medida dos isótopos naturais de Ra, foi coletada uma amostra para a determinação de nutrientes e uma amostra para determinação da salinidade, que foram encaminhadas para análise no Laboratório de nutrientes, micronutrientes e traços na água do mar – LABNUT, do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

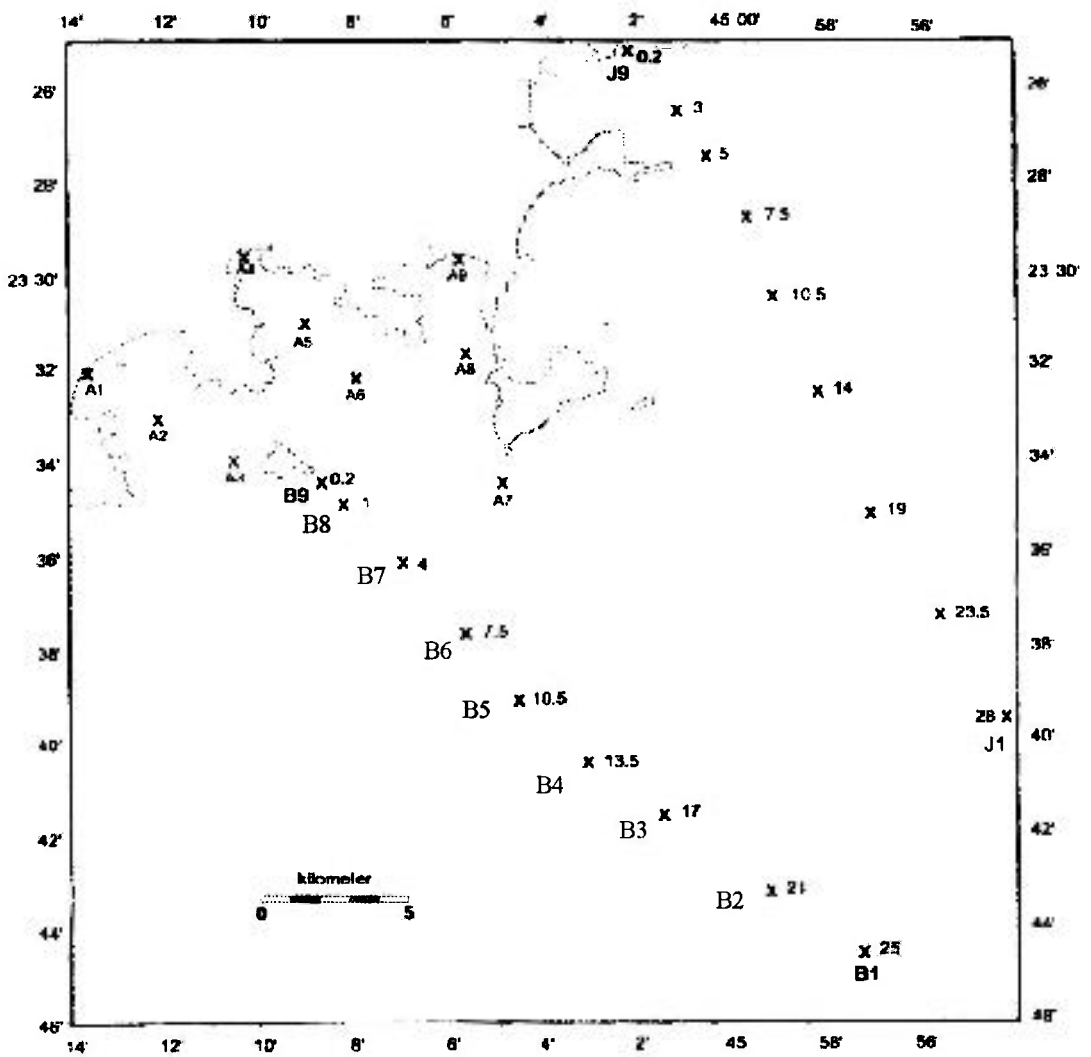
Aos barris de polietileno, adaptou-se uma coluna contendo 50 g de fibras de acrílico-MnO₂ e uma bomba peristáltica para a pré-concentração do rádio. O fluxo de percolação das amostras de água através das colunas contendo as fibras de acrílico-MnO₂ foi de cerca de 1 L/ min. Geralmente, o intervalo de tempo de percolação desta quantidade de água pelas colunas variou de 2 a 4 horas. A localização das estações amostradas em Janeiro de 2002 e em Novembro de 2003 é apresentada nas FIG.10 e 11.



FIGURA 9 - Percolação das amostras de água do mar através de colunas de fibras de acrílico impregnadas com MnO₂, para pré-concentração do rádio (Enseada do Flamengo, Jan 2002).

As coordenadas geográficas detalhadas de todas as estações amostradas, assim como algumas características físico-químicas das amostras serão apresentadas no capítulo de resultados e discussões.

FIGURA 10 – Localização das estações amostradas nas enseadas de Ubatuba, em Janeiro de 2002.



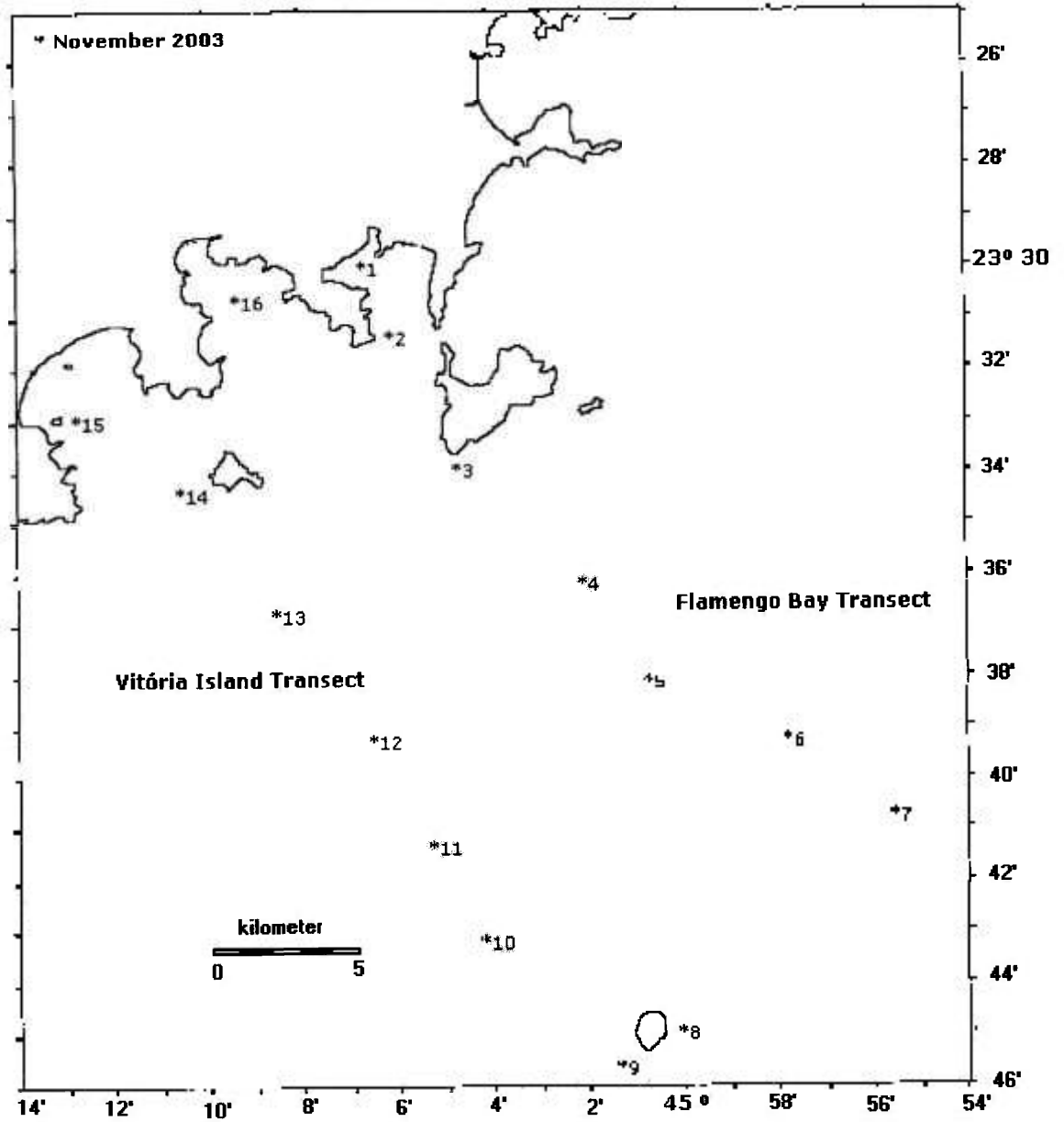


FIGURA 11 – Localização das estações amostradas nas enseadas de Ubatuba, em Novembro de 2003.

4.3. Determinação das concentrações dos isótopos de Ra em amostras de água do mar

4.31. Análise ^{223}Ra e ^{224}Ra

Antes da determinação dos isótopos de Ra de meias-vidas longas, os isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra foram quantificados utilizando-se um sistema de coincidências atrasadas. O sistema foi desenvolvido por Moore e Arnold (1996) e baseia-se na medida alfa dos isótopos de radônio ^{219}Rn e ^{220}Rn e seus produtos de decaimento, que são arrastados para células de cintilação alfa com 1,1 L de volume, após a passagem de uma corrente de He gasoso por colunas contendo fibras de acrílico- MnO_2 , nas quais os isótopos de rádio foram inicialmente adsorvidos (FIG.12).

Logo após a percolação total das amostras de água do mar nas colunas contendo fibras de acrílico- MnO_2 , as colunas impregnadas com Ra foram lavadas com água destilada para remover o excesso de sal e seqüencialmente, a umidade das mesmas foi reduzida para cerca de 20 %, com o auxílio de um jato de ar comprimido.

Depois da secagem, as colunas contendo as fibras de acrílico- MnO_2 foram conectadas ao sistema de coincidências atrasadas para a realização das medidas dos isótopos de Ra de meias-vidas curtas. Antes do início do registro das contagens, uma corrente de 6 L/ min de He de alta pureza foi passada através do sistema, arrastando os isótopos de radônio das colunas para as células de cintilação alfa. Cada amostra foi medida no sistema de coincidências atrasadas até que se obtivesse um total de 150 contagens para o ^{219}Rn e 300 contagens para o ^{220}Rn .

Após as medidas de ^{223}Ra e de ^{224}Ra , as amostras foram guardadas de 2 a 6 semanas para permitir o crescimento do ^{224}Ra em equilíbrio com o ^{228}Th , que também foi adsorvido nas fibras de acrílico- MnO_2 na ocasião da amostragem. Assim, amostras foram medidas mais uma vez, para que se pudesse determinar a atividade de ^{224}Ra suportada pelo ^{228}Th (segunda medida) e finalmente descontá-la da atividade de ^{224}Ra em excesso (primeira medida).



FIGURA 12 – Sistema de coincidências atrasadas, com células de cintilação de 1,1 L utilizado para determinação de ^{223}Ra e ^{224}Ra nas amostras de água do mar.

As eficiências de contagem deste método foram determinadas pela medida de soluções de referência contendo atividades conhecidas de ^{224}Ra e de ^{223}Ra adsorvidas nas colunas de fibras de acrílico- MnO_2 , mantendo-se a mesma geometria de contagem das amostras. Estes padrões foram preparados adsorvendo-se em fibras de acrílico- MnO_2 concentrações exatamente conhecidas de ^{232}Th , ^{232}U ou ^{228}Ra em equilíbrio com seus filhos ($\cong 20$ dpm) e de ^{227}Ac ($\cong 20$ dpm) em equilíbrio com seus filhos. Contagens da radiação de fundo de cada sistema também foram realizadas por 30 minutos, antes das medidas dos padrões e das amostras.

4.3.2. Análise ^{226}Ra e ^{228}Ra

A determinação das concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de água do mar foi realizada pela contagem alfa e beta total, respectivamente, de um precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770 (FIG.13).



FIGURA 13 - Detector proporcional de fluxo gasoso, de baixa radiação de fundo, EG&G Berthold, LB 770, utilizado para medida alfa e beta total dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra .

Esta metodologia é conveniente para se quantificar ^{226}Ra e ^{228}Ra em amostras ambientais, nas quais estes radionuclídeos estão presentes na maior parte das vezes em concentrações muito baixas ou como traços. Esta técnica é vantajosa pois apresenta uma baixa radiação de fundo e, conseqüentemente, um limite inferior de detecção também muito baixo, aproximadamente 2,2 mBq/ L para ^{226}Ra e 3,7 mBq/ L para ^{228}Ra (Oliveira, 1993).

Após a realização das medidas para a determinação das concentrações de atividade de ^{223}Ra e de ^{224}Ra , as fibras de acrílico- MnO_2 foram lixiviadas a 80°C com 200 mL de HCl concentrado, para remover quantitativamente os isótopos de Ra de meias-vidas longas. Ao filtrado obtido após a lixiviação, adicionou-se 5 mL de uma solução de cloridrato de hidroxilamina 40%, para se evitar a oxidação dos íons Mn^{2+} em solução, e a sua conseqüente precipitação como óxido hidratado nas etapas seguintes. O volume da solução foi diluído a 600 mL com água deionizada (FIG. 14).



FIGURA 14 – Lixiviação das fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 para posterior separação radioquímica do ^{226}Ra e do ^{228}Ra .

A seguir, adicionou-se à solução obtida anteriormente, 1 mL de uma solução de carregador de Ba^{2+} (20 mg/ mL) e 1 mL de uma solução de carregador de Pb^{2+} (20 mg/ mL). Os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra foram determinados por co-precipitação com sulfato de bário na faixa de pH 4,5 - 5,0 em presença de EDTA, depois da separação de seus filhos por complexação com NTA na faixa de pH 12,5-13,0. O precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ formado foi filtrado à vácuo, utilizando-se papel de filtro Millipore AP20 004700. Determinou-se o rendimento químico gravimetricamente, pela pesagem do precipitado formado a partir da adição da solução de carregador de Ba^{2+} .

O ^{226}Ra e o ^{228}Ra foram medidos após 21 dias da precipitação, tempo este necessário para que ^{226}Ra entre em equilíbrio com seus filhos e para que as contribuições dos outros isótopos de rádio emissores alfa, ^{223}Ra e ^{224}Ra , sejam nulas. Este intervalo de tempo é suficiente para que o equilíbrio $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Ac}$ seja igualmente atingido.

A concentração de atividade de ^{226}Ra pode ser obtida a partir da seguinte expressão:

$$A(\text{Ra} - 226) = \frac{Rn - Bg}{60.RQ.EF\alpha.fabs.[1 + k(1 - e^{-\lambda t})]}.Q \quad (15)$$

Em que:

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade de ^{226}Ra , em Bq/ L.

Rn = taxa de contagem alfa total da amostra (cpm).

Bg = taxa de radiação de fundo alfa total (cpm).

RQ = rendimento químico.

$EF\alpha$ = eficiência de contagem alfa total, calculada pelo ^{241}Am (cps/ dps).

Q = quantidade de amostra (L).

$fabs$ = coeficiente de auto-absorção do ^{226}Ra no precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$

$\lambda^{222}\text{Rn} = 0,181 \text{ d}^{-1}$.

t = tempo desde a precipitação até a contagem (d).

k = constante que leva em conta a diferença entre os coeficientes de auto-absorção das 4 partículas alfa que são emitidas no decaimento do ^{226}Ra e que tem as energias: ^{226}Ra (4,8 MeV), ^{222}Rn (5,5 MeV), ^{218}Po (6,0 MeV) e ^{214}Po (7,7 MeV).

$$k = \frac{fabs (Rn - 222) + fabs (Po - 218) + fabs (Po - 214)}{fabs (Ra - 226)} \quad (16)$$

A expressão que fornece a concentração de atividade de ^{228}Ra a partir da medida beta total é:

$$A(\text{Ra} - 228) = \frac{Rn - Bg}{60.RQ.EF\beta(\text{Ra} - 228).Q} - \frac{EF\beta(\text{Ra} - 226).A(\text{Ra} - 226)}{EF\beta(\text{Ra} - 228)} \quad (17)$$

Em que:

$A(^{228}\text{Ra})$ = atividade do ^{228}Ra , em Bq/ L.

Rn = taxa de contagem beta total obtida (cpm).

Bg = taxa de radiação de fundo beta total (cpm).

RQ = rendimento químico.

$EF\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{228}\text{Ra})\text{SO}_4$ (cps/ dps).

$EF\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ (cps/ dps).

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade calculada para o ^{226}Ra , em Bq/ L.

Q = quantidade de amostra (L).

4.4. Determinação da eficiência de contagem alfa total para a medida de ^{226}Ra

A calibração do detector proporcional de fluxo gasoso com a finalidade de determinar a eficiência para a medida alfa total de amostras de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ foi feita utilizando-se um padrão de referência de ^{241}Am , geralmente uma amostra eletrodepositada em disco de níquel com dimensões conhecidas. Estas fontes especialmente preparadas contém aproximadamente 500 pCi (18,5 Bq) do isótopo ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,6$ anos), sendo esta atividade suficiente para proporcionar uma taxa de contagem razoável em um tempo de medida relativamente curto.

O sistema de contagem empregado nas medidas, o detector proporcional Berthold LB, possui 10 detectores circulares (geometria 2π ; diâmetro de 2 polegadas) que são calibrados simultaneamente. Para tanto, foram preparados três padrões de ^{241}Am eletrodepositados com atividades muito próximas $P_1(11,86 \pm 0,38 \text{ Bq})$, $P_2(8,21 \pm 0,31 \text{ Bq})$ e $P_3(15,59 \pm 0,50 \text{ Bq})$ que são contados em cada detector. Desta forma, a eficiência foi determinada utilizando-se a expressão:

$$EF\alpha(\text{Ra} - 226) = \frac{\bar{Rn} - \bar{Bg}}{A_{\text{corr}}(\text{Am} - 241) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (18)$$

Em que:

$EF\alpha(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem alfa para a medida de ^{226}Ra , calculada pelo padrão de ^{241}Am (cps/ dps).

Rn = taxa de contagem alfa medida (cpm).

Bg = background alfa do detector (cpm).

$A_{\text{corr}}(^{241}\text{Am})$ = atividade da fonte de ^{241}Am corrigida para a data da medida, em Bq.

RQ = rendimento químico da eletrodeposição do padrão de ^{241}Am .

Os padrões P₁, P₂ e P₃ foram contados em cada detector, tendo sido realizadas no total 30 medidas. O tempo de medida definido para a contagem alfa foi de 200 minutos e a tensão de operação do detector foi de 1.650 V. Destas medidas, obteve-se finalmente uma eficiência alfa média para cada um dos detectores.

4.5. Determinação da eficiência de contagem beta de ²²⁶Ra para a medida de ²²⁸Ra

Na voltagem de operação em que foram realizadas as medidas beta total (1.650 V), as partículas alfa e beta emitidas pelo ²²⁶Ra e seus descendentes, são detectadas juntamente com as partículas beta emitidas pelo ²²⁸Ac (1,2 MeV; 2,1 MeV). Deste modo, obtém-se uma taxa de contagem beta total relativa a ²²⁶Ra e filhos e ²²⁸Ac, fazendo-se necessário determinar uma eficiência de contagem beta para ²²⁶Ra e descendentes nesta voltagem de operação, com a finalidade de discriminar posteriormente, o quanto este isótopo contribui para a taxa de contagem beta total obtida na medida.

A eficiência beta para ²²⁶Ra foi determinada a partir da medida beta total de amostras de Ba(Ra)SO₄ obtidas com a adição de um padrão de ²²⁶Ra. Na medida, colocou-se sobre a amostra uma folha de papel de filtro quantitativo Whatman 50, que teve por objetivo barrar as partículas beta de baixa energia do ²²⁸Ra (40 keV).

A eficiência beta para ²²⁶Ra foi determinada pela expressão:

$$EF \beta (Ra - 226) = \frac{Rn - Bg}{A_{corr} (Ra - 226) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (19)$$

Onde:

$EF\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total para ²²⁶Ra (cps/ dps).

Rn = taxa de contagem beta total obtida (cpm).

Bg = background beta do detector (cpm).

$A_{corr}(^{226}\text{Ra})$ = atividade do padrão de ²²⁶Ra corrigida para a data da medida (Bq).

RQ = rendimento químico.

Para fins de calibração, foram preparadas 3 amostras de Ba(²²⁶Ra)SO₄ com atividades de cerca de 200 mBq, realizando-se 3 medidas em cada detector. O tempo de

medida definido para a contagem beta foi de 200 minutos. Destas medidas, obteve-se uma eficiência beta média para o ^{226}Ra para cada detector.

4.6. Determinação da eficiência de contagem beta de ^{228}Ra

A eficiência beta para ^{228}Ra foi determinada pela medida beta total de amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ obtidas com a adição de um padrão de ^{228}Ra . Durante a medida o precipitado foi coberto com uma folha de papel de filtro quantitativo Whatman 50, para barrar as partículas beta de baixa energia do ^{228}Ra , sendo contadas somente as partículas beta emitidas pelo ^{228}Ac que estava em equilíbrio com o precursor.

A expressão que forneceu a eficiência beta para o ^{228}Ra foi:

$$EF \beta (Ra - 228) = \frac{Rn - Bg}{A_{corr} (Ra - 228) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (20)$$

Em que:

$EF\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta para ^{228}Ra (cps/ dps).

Bg = background beta (cpm).

$A_{corr}(^{228}\text{Ra})$ = atividade do padrão de ^{228}Ra corrigida para a data da medida (Bq).

RQ = rendimento químico.

Para a calibração foram preparadas 3 amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, obtidas de acordo com o procedimento descrito no item 4.3, com a adição de cerca de 200 mBq por amostra de um padrão de ^{228}Ra . O tempo de medida beta total foi de 200 minutos e a tensão de operação do detector é de 1.650 V. Em cada um dos detectores foram realizadas 3 medidas e a partir destas, determinou-se a eficiência beta média para ^{228}Ra de cada detector.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira fase do desenvolvimento desta linha de pesquisa envolveu a montagem e a calibração do sistema de coincidências atrasadas no Laboratório de Radiometria Ambiental do IPEN. As voltagens de operação estabelecidas após o procedimento de calibração foram 970 volts (sistema 1), 850 volts (sistema 2), 900 volts (sistema 3) e 1040 volts (sistema 4). A radiação de fundo das 4 células de cintilação alfa variaram de 0,543 a 2,16 cpm para taxas de contagens totais ($^{220}\text{Rn}+^{219}\text{Rn}$), de 0 a 0,032 cpm no canal do ^{219}Rn e de 0,020 a 0,451 cpm no canal do ^{220}Rn .

Para o estabelecimento da técnica de medida das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra em amostras marinhas, 4 sistemas foram calibrados, utilizando-se duas colunas de fibras de acrílico MnO_2 , nas quais padrões de ^{232}Th e uma solução de ^{227}Ac foram percoladas. As eficiências totais dos processos de contagem variaram de 35,3 a 52,8 % para o ^{224}Ra e de 33,0 a 59,6% para o ^{223}Ra .

As eficiências de contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra , assim como as eficiências beta total para os filhos do ^{226}Ra e para o ^{228}Ra obtidas no detector proporcional de fluxo gasoso Berthold LB 770 são apresentadas na TAB.5. A radiação de fundo alfa total deste detector variou de 0,028 cpm a 0,064 cpm, enquanto a radiação de fundo beta total variou de 0,547 cpm a 0,930 cpm, na voltagem de 1.650 V. O coeficiente de auto-absorção calculado foi de $0,30011 \pm 0,00649$ e o valor de k foi de 6,21065.

TABELA 5 - Eficiências de contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra , eficiências beta total para os filhos do ^{226}Ra e beta total para o ^{228}Ra , determinadas no detector proporcional Berthold LB 770.

Detector	$\text{EF}\alpha^{226}\text{Ra}$ (cps/ dps)	$\text{EF}\beta^{226}\text{Ra}$ (cps/ dps)	$\text{EF}\beta^{228}\text{Ra}$ (cps/ dps)
1	$0,2658 \pm 0,0133$	$0,6935 \pm 0,0347$	$0,4100 \pm 0,0205$
2	$0,2796 \pm 0,0139$	$0,7065 \pm 0,0353$	$0,4199 \pm 0,0210$
3	$0,2833 \pm 0,0142$	$0,7054 \pm 0,0353$	$0,4251 \pm 0,0213$
4	$0,2701 \pm 0,0135$	$0,7022 \pm 0,0351$	$0,4252 \pm 0,0213$
5	$0,2701 \pm 0,0135$	$0,6987 \pm 0,0349$	$0,4138 \pm 0,0207$
6	$0,2796 \pm 0,0139$	$0,7015 \pm 0,0351$	$0,4184 \pm 0,0209$
7	$0,2854 \pm 0,0143$	$0,7045 \pm 0,0352$	$0,4391 \pm 0,0219$
8	$0,2902 \pm 0,0145$	$0,7044 \pm 0,0352$	$0,4446 \pm 0,0222$
9	$0,2897 \pm 0,0145$	$0,7089 \pm 0,0355$	$0,4337 \pm 0,0217$
10	$0,2782 \pm 0,0139$	$0,6942 \pm 0,0347$	$0,4219 \pm 0,0211$

As coordenadas geográficas e as concentrações de atividade de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e de ^{228}Ra obtidas nas amostras coletadas em Janeiro de 2002 e Novembro de 2003, assim como as de nitrato, nitrito, silicato e fosfato são apresentadas a seguir nas TABELAS 6 a 19, respectivamente.

TABELA 6 - Localização das amostras coletadas no perfil radial B, nas proximidades das enseadas do Mar Virado e da Fortaleza, em Janeiro 2002.

Amostra	Data coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Distância da costa (km)	Salinidade (ppt)	Temperatura (°C)
B-1	22/Jan/02	196	S23°44.592	W44°57.259	30,6	35,337	24,1
B-2	22/Jan/02	196	S23°43.265	W44°59.154	27,9	35,393	24,5
B-3	22/Jan/02	196	S23°41.684	W45°01.435	23,5	35,348	23,5
B-4	22/Jan/02	196	S23°40.445	W45°03.006	20,4	34,917	24,0
B-5	22/Jan/02	196	S23°39.163	W45°04.395	17,4	35,054	24,3
B-6	22/Jan/02	196	S23°37.713	W45°05.697	14,4	35,003	25,0
B-7	22/Jan/02	196	S23°26.233	W45°06.888	11,5	35,003	25,0
B-8	22/Jan/02	196	S23°34.976	W45°08.645	9,3	35,025	25,0
B-9	22/Jan/02	196	S23°34.316	W45°08.645	8,4	35,018	25,0

TABELA 7 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividade $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras do perfil radial B.

Amostra	^{223}Ra (mBq/100L)	^{224}Ra (mBq/100L)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (mBq/100L)	^{228}Ra (mBq/100L)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	^{228}Th (mBq/100L)	Nitrato ($\mu\text{mol/L}$)	Nitrito ($\mu\text{mol/L}$)	Silicato ($\mu\text{mol/L}$)	Fosfato ($\mu\text{mol/L}$)
B-1	6,5	29	0,22	153	159	1,0	4,2	0,016	0,096	1,72	0,43
B-2	2,7	22	0,12	147	133	0,90	6,2	0,607	0,098	2,39	0,86
B-3	1,0	8,5	0,12	119	109	0,91	2,3	-	-	5,96	0,33
B-4	5,8	45	0,13	131	123	0,94	6,3	0,241	0,127	2,30	0,51
B-5	13	126	0,10	163	244	1,5	10	0,014	0,049	3,13	0,60
B-6	9,3	107	0,09	168	268	1,6	8,5	0,299	0,069	3,77	0,60
B-7	12	132	0,09	158	305	1,9	12	0,130	0,059	2,78	0,43
B-8	14	106	0,13	141	255	1,8	7,5	0,288	0,059	4,73	0,62
B-9	15	152	0,10	173	285	1,7	8,5	0,028	0,098	2,70	0,51

TABELA 8 - Localização das amostras coletadas no perfil radial A, dentro das enseadas do Mar Virado ,da Fortaleza e do Flamengo, em Janeiro 2002.

Amostra	Data coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Distância da costa (km)	Salinidade (ppt)	Temperatura (°C)
A-1	23/Jan/02	196	S23°32.089	W45°13.380	1	34,798	25,0
A-2	23/Jan/02	196	S23°33.094	W45°12.015	4	35,136	25,0
A-3	23/Jan/02	196	S23°33.994	W45°10.196	7	34,947	25,5
A-4	23/Jan/02	196	S23°29.823	W45°10.196	1	34,221	26,0
A-5	23/Jan/02	196	S23°31.027	W45°09.057	4	35,114	25,0
A-6	23/Jan/02	196	S23°32.303	W45°07.912	7	34,885	25,0
A-7	23/Jan/02	196	S23°34.397	W45°04.705	13	35,163	26,0
A-8	23/Jan/02	196	S23°34.347	W45°29.629	6	34,820	25,0
A-9	23/Jan/02	196	S23°29.629	W45°05.758	1	-	27,0

TABELA 9 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras do perfil radial A.

Amostra	^{223}Ra (mBq/100L)	^{224}Ra (mBq/100L)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (mBq/100L)	^{228}Ra (mBq/100L)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	^{228}Th (mBq/100L)	Nitrato ($\mu\text{mol/L}$)	Nitrito ($\mu\text{mol/L}$)	Silicato ($\mu\text{mol/L}$)	Fosfato ($\mu\text{mol/L}$)
A-1	43	624	0,07	165	409	2,5	19	0,425	0,036	6,08	0,62
A-2	5,8	34	0,17	162	211	1,3	7,3	0,323	0,048	2,63	0,32
A-3	13	121	0,10	150	258	1,7	8,8	0,004	0,108	3,25	0,33
A-4	27	441	0,06	166	370	2,2	14	0,252	0,096	2,63	0,56
A-5	17	125	0,14	149	247	1,7	9,5	0,008	0,048	7,31	0,50
A-6	8,7	109	0,08	167	307	1,8	7,5	0,193	0,144	3,83	0,58
A-7	6,8	11	0,60	142	167	1,2	6,3	1,064	0,060	1,85	0,64
A-8	16	133	0,12	167	313	1,9	6,0	0,286	0,096	6,02	0,81
A-9	41	513	0,08	163	392	2,4	17	0,126	0,132	3,91	0,46

TABELA 10 - Localização das amostras coletadas no perfil radial J, na enseada de Ubatuba, em Janeiro 2002.

Amostra	Data coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Distância da costa (km)	Salinidade (ppt)	Temperatura (°C)
J-1	25/Jan/02	196	S23°31.874	W45°09.898	30	35,728	25,0
J-2	25/Jan/02	196	S23°37.426	W44°55.658	25	35,550	26,0
J-3	25/Jan/02	196	S23°35.073	W44°57.099	20	35,368	26,0
J-4	25/Jan/02	196	S23°32.521	W44°58.186	15	35,526	26,0
J-5	25/Jan/02	196	S23°30.453	W44°59.618	11	35,653	26,0
J-6	25/Jan/02	196	S23°28.842	W44°59.618	8	35,581	26,0
J-7	25/Jan/02	196	S23°27.399	W45°00.448	5	35,339	26,0
J-8	25/Jan/02	196	S23°26.545	W45°01.128	3	35,667	26,0
J-9	25/Jan/02	196	S23°25.201	W45°02.246	1	35,752	26,0

TABELA 11 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras do perfil radial J.

Amostra	^{223}Ra (mBq/100L)	^{224}Ra (mBq/100L)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (mBq/100L)	^{228}Ra (mBq/100L)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	^{228}Th (mBq/100L)	Nitrato ($\mu\text{mol/L}$)	Nitrito ($\mu\text{mol/L}$)	Silicato ($\mu\text{mol/L}$)	Fosfato ($\mu\text{mol/L}$)
J-1	5,5	23	0,24	151	160	1,1	2,0	0,166	0,040	2,03	0,28
J-2	9,7	55	0,18	158	235	1,5	7,7	0,134	0,098	3,43	0,59
J-3	11	93	0,11	149	271	1,8	15	0,176	0,098	5,55	0,66
J-4	19	131	0,15	158	298	1,9	12	0,587	0,108	10,87	0,67
J-5	13	107	0,12	159	221	1,4	6,0	0,539	0,067	4,01	0,36
J-6	11	82	0,14	148	234	1,6	8,2	0,070	0,058	2,42	0,46
J-7	16	104	0,16	187	109	0,6	6,0	0,383	0,029	2,60	0,35
J-8	10	106	0,10	148	256	1,7	8,0	0,038	0,058	4,00	0,57
J-9	16	35	0,46	-	-	-	7,0	0,353	0,115	0,40	0,90

TABELA 12 - Localização das amostras coletadas nos poços de monitoração de águas subterrânea e de superfície em Ubatuba, em Janeiro 2002.

Amostra	Data coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade (ppt)
P-1	24/Jan/02	20	S23°29.952	W45°07.093	0,75
P-2	24/Jan/02	20	S23°31.893	W45°09.891	0,079
P-3	24/Jan/02	20	S23°31.886	W45°09.873	0,060
P-4	24/Jan/02	20	S23°31.872	W45°09.901	0,059
PM-01	24/Jan/02	8	S23°30.009	W45°07.113	-
PM-03	24/Jan/02	15	S23°30.008	W45°07.105	25,5
PM-04	25/Jan/02	8	S23°30.013	W45°07.095	26,7
PM-05	25/Jan/02	10	S23°30.018	W45°07.085	-
PM-06	24/Jan/02	8	S23°29.999	W45°07.107	-
PM-08	25/Jan/02	10	S23°30.007	W45°07.093	26,0
PM-09	25/Jan/02	8	S23°30.012	W45°07.084	-
Rio Escuro	26/Jan/02	40	S23°29.466	W45°09.830	30,6

TABELA 13 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras dos poços de monitoração de águas subterrâneas e de superfície em Ubatuba.

Amostra	^{223}Ra (mBq/100L)	^{224}Ra (mBq/100L)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (mBq/100L)	^{228}Ra (mBq/100L)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	^{228}Th (mBq/100L)	Nitrato ($\mu\text{mol/L}$)	Nitrito ($\mu\text{mol/L}$)	Silicato ($\mu\text{mol/L}$)	Fosfato ($\mu\text{mol/L}$)
P-1	16	609	0,03	224	-	-	21	146	13	57,5	0,57
P-2	58	1.561	0,04	314	-	-	63	12,9	11	12,1	0,42
P-3	36	334	0,11	168	-	-	27	90	11	7,1	0,61
P-4	13	801	0,02	-	-	-	32	-	-	-	0,20
PM-01	19	1.211	0,02	479	-	-	70	-	-	-	-
PM-03	931	16.244	0,06	242	14.533	60	433	96	8	9,6	0,25
PM-04	1.408	72.540	0,02	1.192	35.688	30	1451	16,4	14	54,7	1,63
PM-05	525	34.659	0,02	2.722	23.995	8,8	826	-	-	-	-
PM-06	59	2.821	0,02	-	-	-	238	-	-	-	-
PM-08	2.033	35.405	0,06	933	15.398	17	624	-	-	-	-
PM-09	473	38.009	0,01	1.035	21.167	20	666	-	-	-	-
Rio Escuro	46	954	0,05	229	745	3,3	27	50,2	0,57	-	-

TABELA 14 - Localização das amostras coletadas no perfil radial estabelecido na Enseada do Flamengo, em Novembro 2003.

Amostra	Data da Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Distância da costa (km)	Profundidade (m)	Salinidade (ppt)	Temperatura (°C)
SGD03-1	18/Nov/03	196	S23°29.938	W45°06.998	0,3	6	34,3	25,3
SGD03-2	18/Nov/03	196	S23°30.000	W45°06.350	0,7	15	34,0	25,2
SGD03-3	18/Nov/03	196	S23°32.124	W45°04.624	0,8	25	34,0	25,3
SGD03-4	18/Nov/03	196	S23°36.108	W45°02.185	5,5	38	34,7	24,7
SGD03-5	18/Nov/03	196	S23°38.064	W45°00.015	10,3	39	34,7	25,0
SGD03-6	18/Nov/03	196	S23°39.445	W44°57.850	14,5	41	34,6	25,1
SGD03-7	18/Nov/03	196	S23°40.627	W44°55.595	18,5	46	34,6	25,0

TABELA 15 - Localização das amostras coletadas no perfil radial estabelecido na Enseada do Mar Virado (Ilha da Vitória), Novembro 2003.

Amostra	Data da Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Distância da costa (km)	Profundidade (m)	Salinidade (ppt)	Temperatura (°C)
SGD03-8	19/Nov/03	196	S23°40.582	W44°55.600	18,5		34,5	25,3
SGD03-9	19/Nov/03	196	S23°44.930	W45°00.040	23,0		34,6	25,4
SGD03-10	19/Nov/03	196	S23°45.258	W45°01.476	-		34,7	25,4
SGD03-11	19/Nov/03	196	S23°42.895	W45°03.213	17,0		34,4	25,4
SGD03-12	19/Nov/03	196	S23°40.383	W45°04.942	12,2		34,5	25,5
SGD03-13	19/Nov/03	196	S23°38.685	W45°06.825	8,8		34,5	25,5
SGD03-14	19/Nov/03	196	S23°36.354	W45°08.384	4,0		34,1	25,4
SGD03-15	19/Nov/03	196	S23°34.238	W45°10.368	0,5		34,0	25,4
SGD03-16	19/Nov/03	196	S23°32.594	W45°12.741	1,5		33,6	25,5

TABELA 16 - Localização das amostras coletadas nos poços de monitoração de águas subterrânea em Novembro de 2003.

Amostra	Data da Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade (ppt)	Temperatura (°C)
PM-03	20/Nov/03	2	S23°30.008	W45°07.105	31,0	25,5
PM-04	20/Nov/03	2	S23°30.013	W45°07.095	32,8	26,7
PM-07	20/Nov/03	1	S23°30.007	W45°07.093	32,9	25,4
PM-08	20/Nov/03	1	S23°29.999	W45°07.107	33,1	26,0

TABELA 17 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras do perfil radial coletado na Enseada do Flamengo.

Amostra	^{223}Ra (mBq/100 L)	^{224}Ra (mBq/100 L)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (mBq/100 L)	^{228}Ra (mBq/100 L)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Nitrato ($\mu\text{mol/L}$)	Silicato ($\mu\text{mol/L}$)	Nitrito ($\mu\text{mol/L}$)	Fosfato ($\mu\text{mol/L}$)
SGD03-1	26,8	357	0,08	162	393	2,4	0,07	4,98	0,03	0,34
SGD03-2	15,3	181	0,08	135	271	2,0	0,19	5,60	0,07	0,16
SGD03-3	13,7	181	0,08	160	284	1,8	0,24	1,69	0,10	0,19
SGD03-4	7,7	36	0,21	131	227	1,7	0,31	4,93	0,03	0,26
SGD03-5	5,3	19,2	0,28	139	213	1,5	0,48	6,55	0,07	0,17
SGD03-6	6,7	23,7	0,28	128	207	1,6	0,07	3,24	0,03	0,29
SGD03-7	5,7	18,2	0,31	119	206	1,7	0,35	2,84	0,07	0,10

TABELA 18 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras do perfil radial coletado na Enseada do Mar Virado (Ilha da Vitória).

Amostra	^{223}Ra (mBq/100 L)	^{224}Ra (mBq/100 L)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (mBq/100 L)	^{228}Ra (mBq/100 L)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Nitrato ($\mu\text{mol/L}$)	Silicato ($\mu\text{mol/L}$)	Nitrito ($\mu\text{mol/L}$)	Fosfato ($\mu\text{mol/L}$)
SGD03-8	6,7	23	0,29	134	240	1,8	0,64	6,4	0,14	0,09
SGD03-9	2,7	5,3	0,51	143	200	1,4	0,05	3,8	0,03	0,14
SGD03-10	3,3	9,5	0,35	139	211	1,5	0,10	2,4	0,03	0,18
SGD03-11	4,7	23,8	0,20	136	223	1,6	0,21	4,5	0,07	0,12
SGD03-12	11,7	78	0,15	134	262	2,0	0,19	5,2	0,07	0,30
SGD03-13	5,2	17,8	0,29	149	230	1,5	0,10	3,9	0,03	0,30
SGD03-14	6,5	29,3	0,22	138	245	1,8	0,43	4,5	0,07	0,09
SGD03-15	22,1	271	0,08	141	316	2,2	0,10	14,0	0,03	0,18
SGD03-16	24,5	265	0,09	148	303	2,0	0,28	7,7	0,03	0,18

TABELA 19 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e nutrientes observados nas amostras dos poços de monitoração de águas subterrâneas instalados na Enseada do Flamengo.

Amostra	^{223}Ra (mBq/100 L)	^{224}Ra (mBq/100 L)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (mBq/100 L)	^{228}Ra (mBq/100 L)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Nitrato ($\mu\text{mol/L}$)	Silicato ($\mu\text{mol/L}$)	Nitrito ($\mu\text{mol/L}$)	Fosfato ($\mu\text{mol/L}$)
PM-03	2.217	45.300	0,05	2.242	39.621	17,7	1,34	3,07	0,54	0,55
PM-04	533	16.300	0,03	1.300	18.606	14,3	0,29	1,26	0,24	0,42
PM-07	1.667	48.983	0,03	2.650	47.683	17,9	1,73	3,21	1,19	0,69
PM-08	1.000	39.567	0,03	3.400	22.017	6,5	1,08	2,93	1,43	0,67

Na campanha de amostragem de Janeiro de 2002, as concentrações de ^{223}Ra na água do mar variaram de 1,0 a 43 mBq/ 100 L, as de ^{224}Ra em excesso de 8,5 a 624 mBq/ 100L, as de ^{226}Ra de 119 a 187 mBq/ 100 L e as de ^{228}Ra de 109 a 409 mBq/ 100L. As concentrações atividade de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e de ^{228}Ra em uma amostra de água de superfície que desemboca na enseada da Fortaleza (Rio Escuro) foram de 46 mBq/ 100L, 954 mBq/ 100 L, 229 mBq/ 100L e 745 mBq/ 100L, respectivamente. Nas amostras de água subterrânea dos poços de monitoração instalados na Enseada do Flamengo (em frente à Base do IOUSP)-FIG.27 foram encontradas concentrações de até 2.033 mBq/ 100L para ^{223}Ra , 72.540 mBq/ 100L para ^{224}Ra em excesso, 2.722 mBq/ 100L para ^{226}Ra e 35.688 mBq/ 100L para ^{228}Ra .

As razões de atividade $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ nas amostras de água do mar variaram de 0,06 a 0,60, enquanto as razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ estiveram no intervalo de 0,6 a 2,5. Considerando-se os resultados das razões isotópicas, observou-se uma predominância dos isótopos naturais de Ra da série natural do ^{232}Th na maior parte das amostras, em comparação com o da série do ^{238}U e o do ^{235}U . As concentrações de atividade de ^{226}Ra observadas nas amostras de água do mar das enseadas estudadas em Ubatuba são da mesma ordem de grandeza daquelas observadas por outros autores na região costeira sudeste dos Estados Unidos (valores típicos no intervalo de 133 a 283 mBq/ 100 L) (Moore, 1999).

Apresenta-se, a seguir, alguns apontamentos relativos aos gráficos obtidos com o conjunto de resultados referentes ao perfil radial B. Considerando-se os resultados da TAB. 7, podemos observar que as concentrações de ^{226}Ra na água do mar do perfil radial B variaram muito pouco em função da distância da costa. Como a meia-vida do ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1.600$ a) é comparativamente grande em relação ao período de circulação médio dos oceanos estabelecido de 750 a 1.000 anos (Broecker e Peng, 1982), o ^{226}Ra deve se encontrar bem misturado na água do mar (suas concentrações são praticamente uniformes). Desvios desse comportamento do ^{226}Ra podem ser observados apenas nas proximidades de locais onde existam mecanismos de adição desse elemento no ecossistema marinho, isto é, próximo das margens ou do fundo (e neste caso pode-se identificar um sítio de entrada de água subterrânea). No caso do ^{228}Ra , que tem a meia-vida de apenas 5,7 a, considerada pequena comparada com o período de circulação dos oceanos, suas atividades são maiores próximo das margens decrescendo em direção ao oceano. O ^{223}Ra e o ^{224}Ra apresentam distribuição em função da distância da costa bem distinta da dos isótopos de meias-vidas

longas, ^{226}Ra e ^{228}Ra . Como a sua principal fonte de entrada para o oceano ocorre apenas na proximidade das margens, eles se apresentam em concentrações mensuráveis apenas na plataforma continental interna.

A FIG.15 apresenta a distribuição das concentrações de atividade de ^{224}Ra em excesso em função das concentrações de ^{223}Ra observadas nas estações do perfil radial B, em Janeiro de 2002. Este perfil perpendicular à linha de costa foi amostrado desde as adjacências da Ilha do Mar Virado até cerca de 30 km costa afora (vide FIG.10). Os resultados relativos ao perfil radial B demonstraram nitidamente a influência de uma segunda massa de água adentrando a plataforma no período estudado, como podemos visualizar nas FIG. 18 a 20.

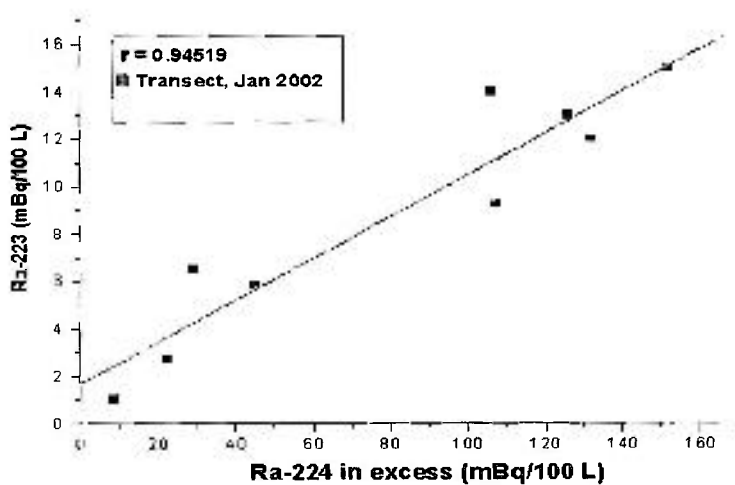


FIGURA 15 – Concentrações de atividade de ^{224}Ra em excesso em função das atividades de ^{223}Ra observadas nas estações do perfil radial B, em Janeiro de 2002.

A FIG. 15 mostra que existe uma correlação muito boa entre a distribuição dos isótopos de Ra de meias-vidas curtas nesse perfil radial ($r = 0,94519$). Entretanto, isso não foi observado no gráfico de correlação ^{228}Ra vs. ^{226}Ra ($r = 0,77287$) apresentado na FIG.16.

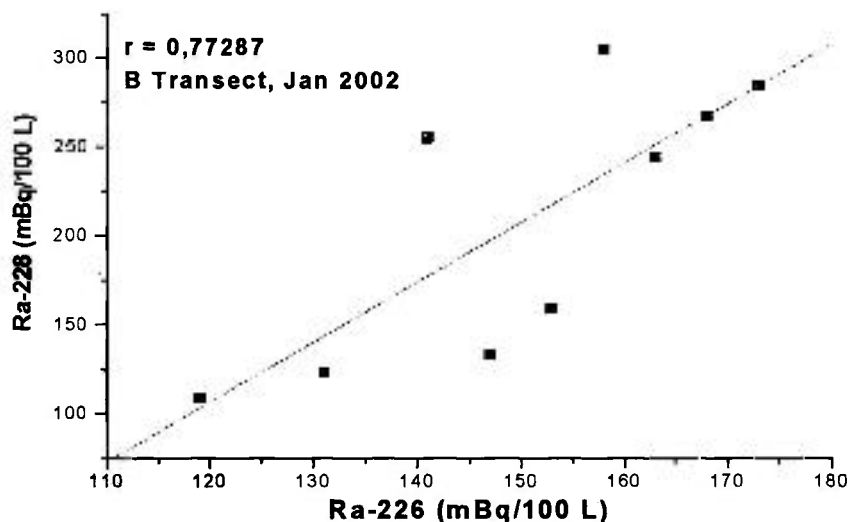


FIGURA 16 - Concentrações de atividade de ^{226}Ra em função das atividades de ^{228}Ra observadas nas estações do perfil radial B, em Janeiro de 2002.

Quanto às concentrações de nutrientes, pode-se verificar na FIG.17 que à cerca de 25 km da costa foi identificada uma concentração aumentada de silicato, que indica a ressurgência de uma massa de água de fundo, ou entrada de água subterrânea. As demais concentrações de nitrato e fosfato são da mesma ordem de grandeza daquelas observadas normalmente por outros autores na região de Ubatuba, que é classificada como oligomesotrófica segundo as concentrações de nutrientes (N-P) disponíveis para a produtividade primária do ecossistema marinho (Braga e Muller 1998). Não se evidenciou nas estações estudadas no perfil radial B em Janeiro de 2002 nenhuma concentração anômala de nitrato, que poderia indicar plumas de infiltração de águas subterrâneas contaminadas por fossas sépticas ou esgoto doméstico. Deste modo, como ocasionalmente a intrusão da ACAS pode trazer por ressurgência nutrientes e oxigênio para as enseadas de Ubatuba, no local aonde ocorreu um aumento das concentrações de silicato esse fato se deveu com grande probabilidade à passagem dessa massa de água polar próximo da costa.

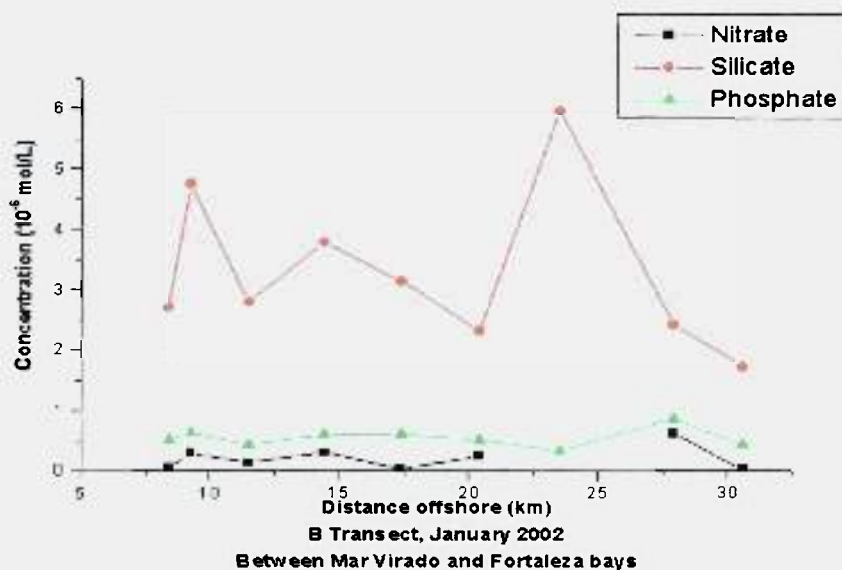


FIGURA 17 – Variação das concentrações de nutrientes em função da distância da costa (km), observada no perfil radial B, Janeiro 2002.

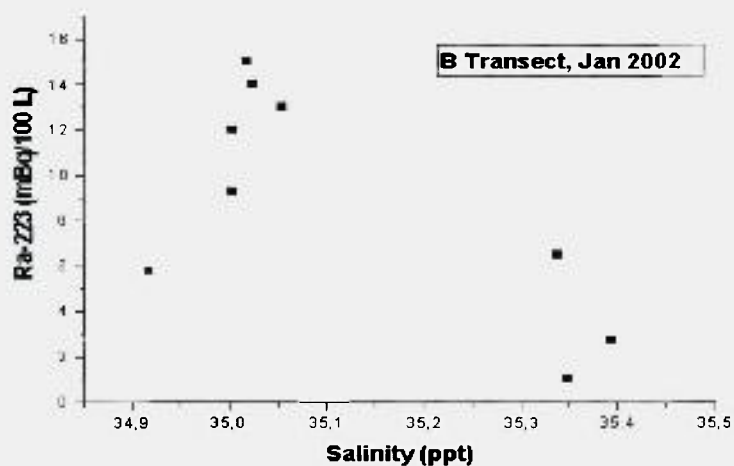


FIGURA 18 – Distribuição da salinidade em função das concentrações de ²²³Ra, nas estações estudadas no perfil radial B, Janeiro 2002.

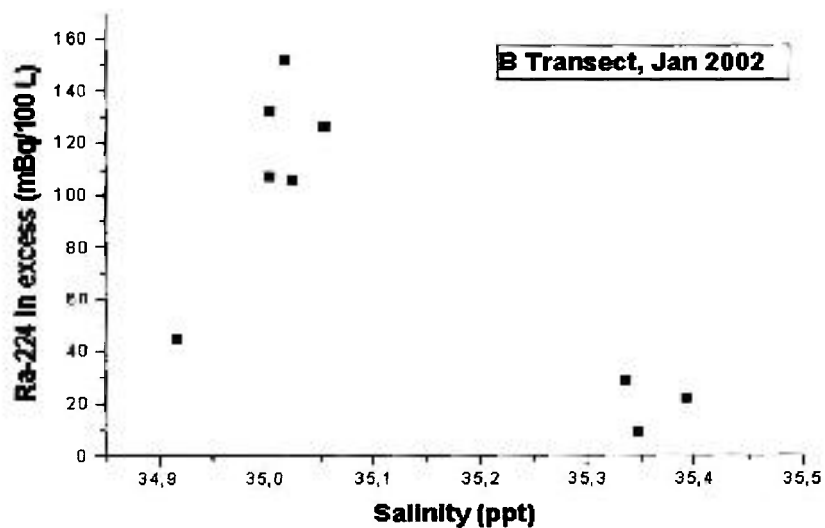


FIGURA 19 – Distribuição da salinidade em função da concentração de ^{224}Ra em excesso nas estações do perfil radial B, Janeiro 2002.

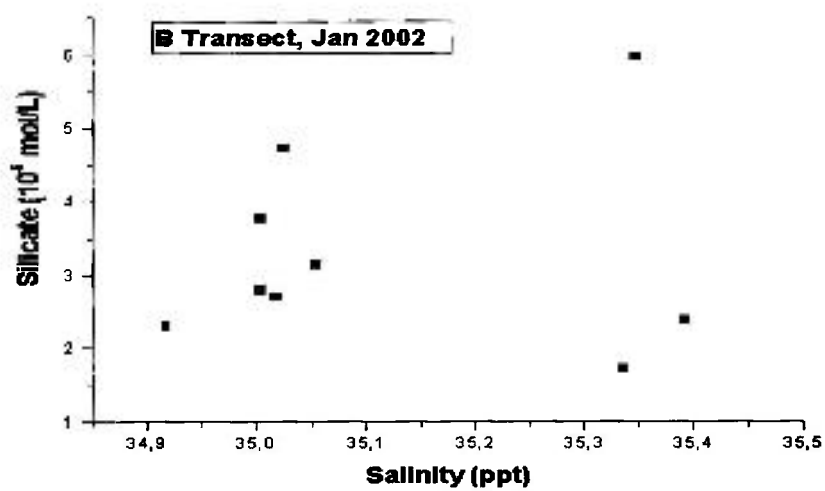


FIGURA 20 – Distribuição da salinidade em função da concentração de silicato, no perfil radial B, Janeiro 2002.

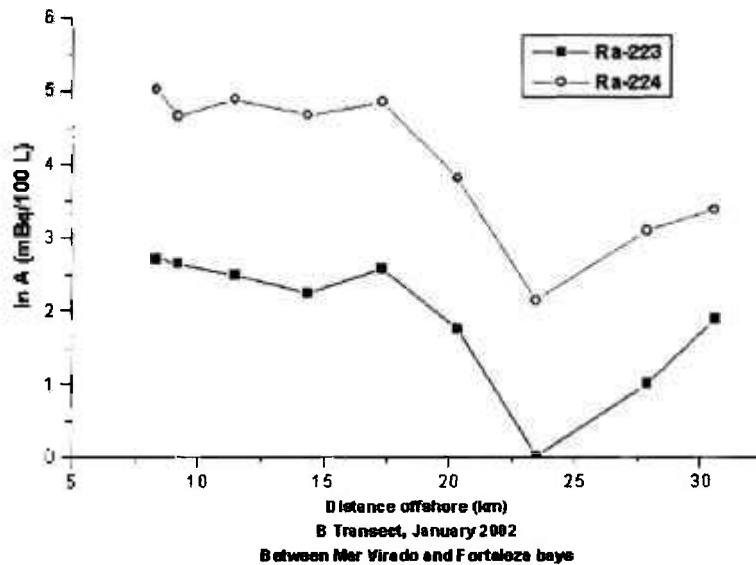


FIGURA 21 – Concentrações de atividade de ^{223}Ra e de ^{224}Ra em excesso em função da distância da costa (km), perfil radial B, Janeiro 2002.

A FIG.21 apresenta a distribuição das concentrações de ^{223}Ra e de ^{224}Ra em excesso em função da distância da costa. Teoricamente, as concentrações desses radionuclídeos deveria decrescer exponencialmente em função da distância costa afora. Entretanto, verifica-se um ligeiro aumento das concentrações de ^{223}Ra e de ^{224}Ra em excesso a partir de 25 km. Isso denota novamente a presença de uma segunda massa de água do mar, com características distintas, que pode ser atribuído à ressurgência da ACAS, ao padrão de circulação das enseadas estudadas ou ainda à descarga de águas subterrâneas. Neste caso, a presença de um vórtice de circulação anti-horário nas enseadas de Ubatuba, em oposição a passagem das correntes oceânicas paralelas à costa, poderia estar carregando mais rapidamente os isótopos de Ra de meias-vidas curtas para esse local.

A FIG. 22 também apresenta a distribuição das concentrações de ^{226}Ra e de ^{228}Ra em função da distância da costa.

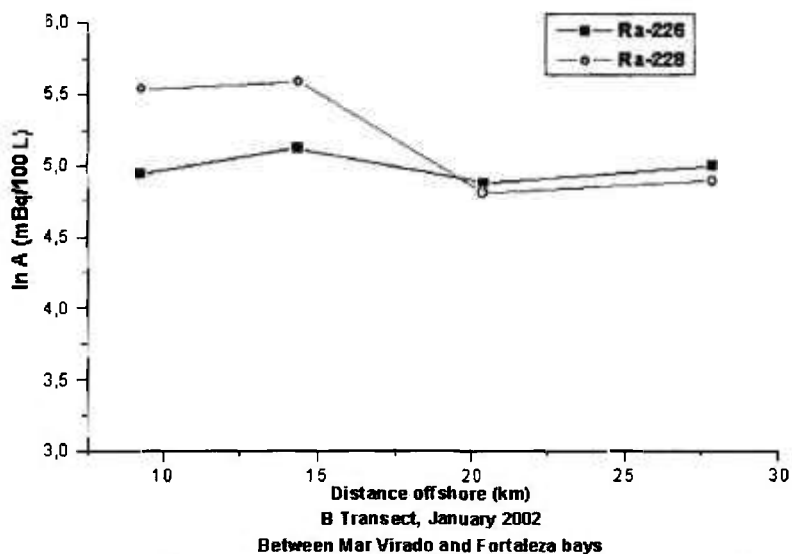


FIGURA 22 - Concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{228}Ra em função da distância da costa (km), perfil radial B, Janeiro 2002.

Considerando-se os resultados obtidos no verão de 2002, o tempo de mistura das massas d'água costeiras nas Enseadas do Flamengo, da Fortaleza e do Mar Virado foram estimados utilizando-se as concentrações de atividade de ^{223}Ra e de ^{224}Ra . Estas idades refletem o tempo decorrido desde que as amostras se tornaram enriquecidas em Ra e foram isoladas da origem. Esses cálculos assumiram que toda a quantidade inicial foi transferida para a água de superfície ($fEM = 1$). Os dados de verão foram utilizados nessas estimativas pois os melhores resultados são obtidos se as águas de superfície se encontrarem isoladas das do fundo.

Os tempos de mistura obtidos pelas atividades do ^{223}Ra foram de 29,4 dias na Enseada do Flamengo, 18,8 dias na Enseada da Fortaleza e 19,7 dias na Enseada do Mar Virado. A partir das atividades do ^{224}Ra essas idades aparentes foram respectivamente: 19,9 dias na Enseada do Flamengo, 7,3 dias na Enseada da Fortaleza e 8,5 dias na Enseada do Mar Virado. Entretanto, é mais aconselhável utilizar as idades determinadas pelo ^{223}Ra nesse caso, pois a meia-vida menor de 3,6 dias do ^{224}Ra pode não ser muito conveniente.

O tempo de mistura na Enseada do Flamengo foi verificado ainda, utilizando-se a atividade do ^{223}Ra normalizada em relação à atividade do ^{228}Ra . Isso é recomendado pois a distribuição do ^{228}Ra ao longo da Plataforma segue uma tendência consistente com a

adição na região de praia e diluição com a água do mar costa afora com uma atividade constante, corrigindo possíveis erros devido a mistura dentro das enseadas. O resultado obtido nesse caso, foi de 19,4 dias para a Enseada do Flamengo.

A partir da distribuição dos isótopos de meias-vidas curtas nas Enseadas do Flamengo (FIG.23), Fortaleza (FIG.24) e Mar Virado (FIG.25) em Janeiro de 2002, os coeficientes de difusão molecular horizontal foram calculados pelo modelo sugerido no presente trabalho. Estes resultados são apresentados na TAB. 20.

TABELA 20 - Coeficientes de difusão molecular horizontal (K_h), estimados nas Enseadas de Ubatuba pelas atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra ao longo da distância da costa (km), em Janeiro de 2002.

Enseada	K_h ^{223}Ra ($\text{km}^2 \text{d}^{-1}$)	K_h ^{224}Ra ($\text{km}^2 \text{d}^{-1}$)
Flamengo	$1,4 \times 10^{-3}$	$20,3 \times 10^{-3}$
Fortaleza	$2,2 \times 10^{-3}$	$15,5 \times 10^{-3}$
Mar Virado	$19,3 \times 10^{-3}$	$14,6 \times 10^{-3}$

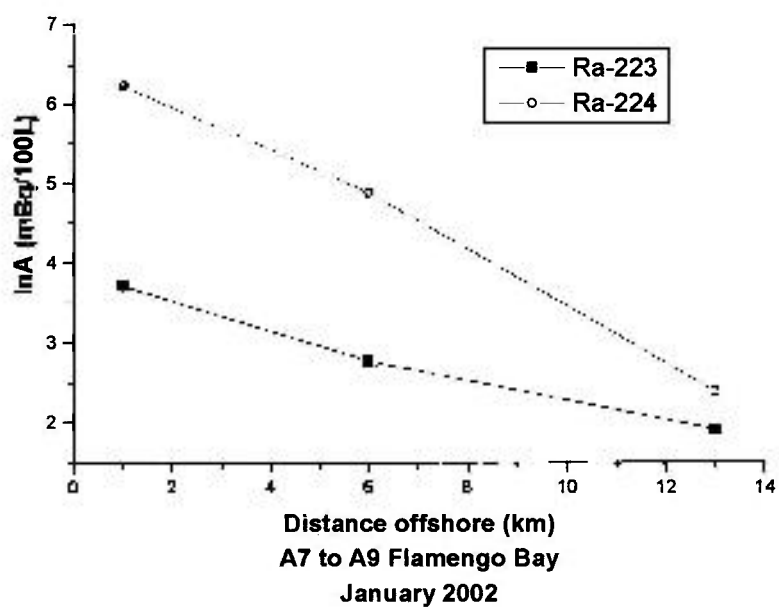


FIGURA 23 - Distribuição das atividades dos isótopos de meias-vidas curtas na Enseada do Flamengo, em função da distância da costa (km).

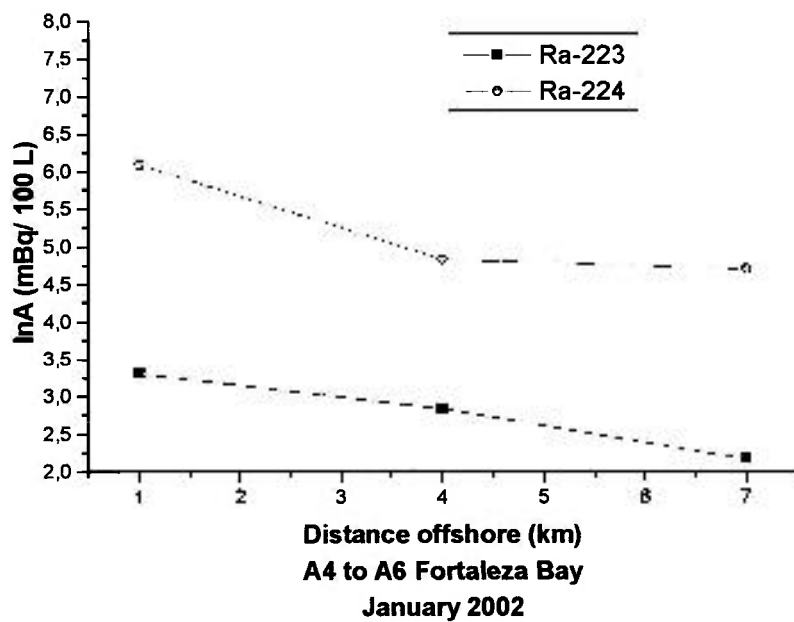


FIGURA 24 - Distribuição das atividades dos isótopos de meias-vidas curtas na Enseada da Fortaleza, em função da distância da costa (km).

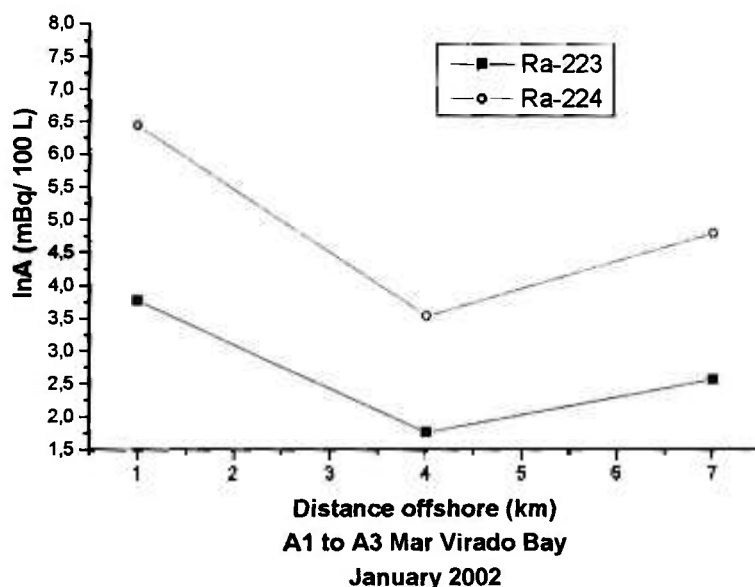


FIGURA 25 - Distribuição das atividades dos isótopos de meias-vidas curtas na Enseada do Mar Virado, em função da distância da costa (km).

Seguindo-se o mesmo procedimento adotado para as amostras estudadas em 2002, em Novembro de 2003 foram construídos dois perfis radiais em função da distância da costa, um na Enseada do Flamengo e outro na Enseada do Mar Virado, em direção à Ilha da Vitória (vide FIG. 11).

Na coleta de Novembro de 2003, as concentrações de ^{223}Ra na água do mar variaram de 2,7 a 26,8 mBq/ 100 L, as de ^{224}Ra em excesso de 5,3 a 357 mBq/ 100L, as de ^{226}Ra de 119 a 162 mBq/ 100 L e as de ^{228}Ra de 200 a 393 mBq/ 100L. Nas amostras de água subterrânea dos poços de monitoração instalados na Enseada do Flamengo (em frente à Base do IOUSP) foram encontradas concentrações de até 2.217 mBq/ 100L para ^{223}Ra , 48.983 mBq/ 100L para ^{224}Ra em excesso, 3.400 mBq/ 100L para ^{226}Ra e 47.683 mBq/ 100L para ^{228}Ra . Os resultados obtidos demonstram que as concentrações de atividade determinadas em 2003 são da mesma ordem de grandeza daqueles determinados em 2002, para todos os isótopos de Ra estudados.

As razões de atividade $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ nas amostras de água do mar variaram de 0,08 a 0,51, enquanto as razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ estiveram no intervalo de 1,4 a 2,4. Considerando-se os resultados das razões isotópicas, novamente foi observada uma

predominância dos isótopos naturais de Ra da série natural do ^{232}Th na maior parte das amostras, em comparação com o da série do ^{238}U e o do ^{235}U .

A partir dos resultados das atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra obtidos nos dois perfis radiais do Flamengo e do Mar Virado, as idades aparentes das massas d'água foram estimadas, utilizando-se o modelo proposto por Moore (2000). Para tanto, foi construída uma curva da idade calculada a partir da razão de atividade dos isótopos de meias-vidas curtas ($^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$) em função da distância da costa (km) (FIG. 26). É interessante notar que a maior parte das amostras do perfil Mar Virado (Ilha da Vitória) se encaixa na curva ajustada. Contudo, existem dois pontos aproximadamente no meio do perfil apresentando idades menores e alta concentração de Ra. Isto sugere que deve haver descarga de água subterrânea nestes locais, responsáveis pelas concentrações de Ra aumentadas.

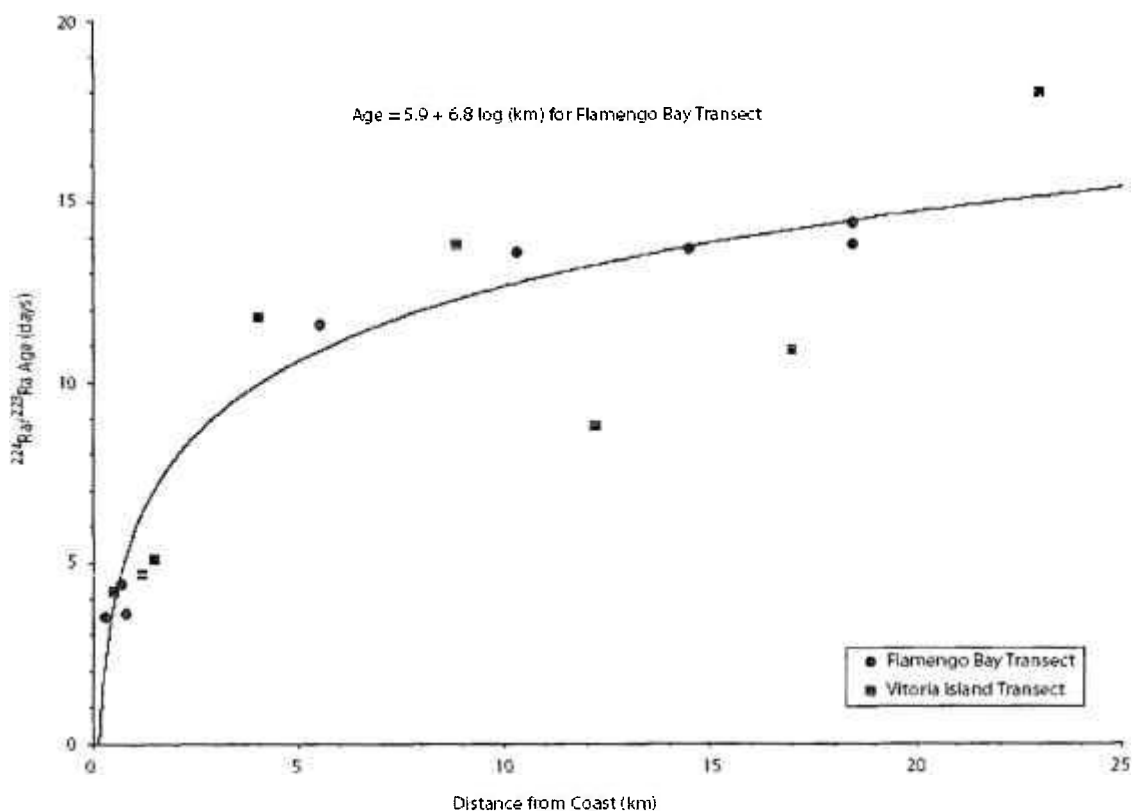


FIGURA 26 – Idades aparentes das massas d'água estudadas em Novembro de 2003 na enseada do Flamengo e do Mar Virado (Ilha da Vitória) em função da distância da costa (km).

Pode-se observar ainda que os tempos de mistura (idades) apresentados na FIG.26 são da mesma ordem de grandeza daqueles calculados em 2002 para os mesmos locais, variando de 10 dias (cerca de 5 km da costa) a 15 dias (25 km da costa).

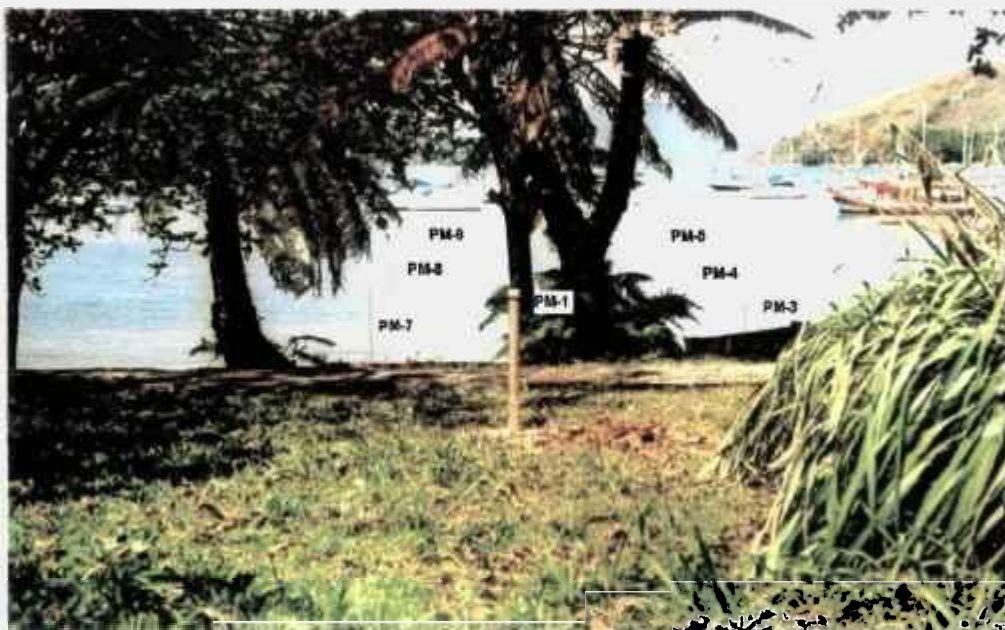


FIGURA 27- Poços de monitoramento na base do Instituto Oceanográfico em Ubatuba, na enseada do Flamengo.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

As concentrações dos quatro isótopos naturais de Ra foram determinadas nas enseadas de Ubatuba, São Paulo, com a finalidade de se aplicar esses radionuclídeos para estimar as taxas de mistura de massas d'água costeiras e evidenciar se existe descarga de águas subterrâneas contribuindo para o aporte de nutrientes no cenário em questão.

Os isótopos de Ra de meias-vidas curtas foram quantificados em um sistema de coincidências atrasadas, enquanto que os isótopos de meias-vidas longas foram determinados pelas contagens alfa e beta total de um precipitado de Ba(Ra)SO₄, após a pré-concentração de grandes volumes de água do mar em fibras de acrílico-MnO₂.

Foram realizadas duas campanhas de amostragem compilando dados de verão em Janeiro de 2002 e em Novembro de 2003.

Em Janeiro de 2002, as concentrações de ²²³Ra na água do mar variaram de 1,0 a 43 mBq/ 100 L, as de ²²⁴Ra em excesso de 8,5 a 624 mBq/ 100L, as de ²²⁶Ra de 119 a 187 mBq/ 100 L e as de ²²⁸Ra de 109 a 409 mBq/ 100L. As concentrações atividade de ²²³Ra, ²²⁴Ra, ²²⁶Ra e de ²²⁸Ra em uma amostra de água de superfície que desemboca na enseada da Fortaleza (Rio Escuro) foram de 46 mBq/ 100L, 954 mBq/ 100 L, 229 mBq/ 100L e 745 mBq/ 100L, respectivamente. Nas amostras de água subterrânea dos poços de monitoração instalados na Enseada do Flamengo (em frente à Base do IOUSP) foram encontradas concentrações de até 2.033 mBq/ 100L para ²²³Ra, 72.540 mBq/ 100L para ²²⁴Ra em excesso, 2.722 mBq/ 100L para ²²⁶Ra e 35.688 mBq/ 100L para ²²⁸Ra.

As razões de atividade ²²³Ra/²²⁴Ra nas amostras de água do mar variaram de 0,06 a 0,60, enquanto as razões de atividade ²²⁸Ra/²²⁶Ra estiveram no intervalo de 0,6 a 2,5. Considerando-se os resultados das razões isotópicas, observou-se uma predominância dos isótopos naturais de Ra da série natural do ²³²Th na maior parte das amostras, em comparação com o da série do ²³⁸U e o do ²³⁵U. As concentrações de atividade de ²²⁶Ra observadas nas amostras de água do mar das enseadas estudadas em Ubatuba são da mesma ordem de grandeza daquelas observadas por outros autores na região costeira sudeste dos Estados Unidos (valores típicos no intervalo de 133 a 283 mBq/ 100 L) (Moore, 1999).

A partir das atividades dos isótopos de Ra de meias-vidas curtas determinadas em 2002, as taxas de mistura calculadas foram de 19,4 e 19,9 dias na Enseada do Flamengo, 18,8 dias na Enseada da Fortaleza e 19,7 dias na Enseada do Mar Virado. Esses dados são bastante consistentes, considerando-se que o padrão de circulação dessas baías estudadas em Ubatuba é muito similar.

Em Novembro de 2003, as concentrações de ^{223}Ra na água do mar variaram de 2,7 a 26,8 mBq/ 100 L, as de ^{224}Ra em excesso de 5,3 a 357 mBq/ 100L, as de ^{226}Ra de 119 a 162 mBq/ 100 L e as de ^{228}Ra de 200 a 393 mBq/ 100L. Nas amostras de água subterrânea dos poços de monitoração instalados na Enseada do Flamengo (em frente à Base do IOUSP) foram encontradas concentrações de até 2.217 mBq/ 100L para ^{223}Ra , 48.983 mBq/ 100L para ^{224}Ra em excesso, 3.400 mBq/ 100L para ^{226}Ra e 47.683 mBq/ 100L para ^{228}Ra . Os resultados obtidos demonstram que as concentrações de atividade determinadas em 2003 são da mesma ordem de grandeza daqueles determinados em 2002, para todos os isótopos de Ra estudados.

As razões de atividade $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ nas amostras de água do mar variaram de 0,08 a 0,51, enquanto as razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ estiveram no intervalo de 1,4 a 2,4. Considerando-se os resultados das razões isotópicas, novamente foi observada uma predominância dos isótopos naturais de Ra da série natural do ^{232}Th na maior parte das amostras, em comparação com o da série do ^{238}U e o do ^{235}U .

Estes resultados poderão ser observados no quadro sinótico abaixo:

	mBq/ 100L	^{223}Ra		^{224}Ra em excesso		^{226}Ra		^{228}Ra	
		2002	2003	2002	2003	2002	2003	2002	2003
Perfis Radiais	min	1	2,7	8,5	5,3	119	119	109	200
	max	43	26,8	264	357	187	162	409	393
Rio Escuro (água de superfície)	-	46	-	954	-	229	-	745	-
Poços (Água Subterrânea)	-	2033	2217	72540	48983	2722	3400	35688	47683
$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	min	0,06	0,08	-	-	-	-	-	-
	max	0,6	0,51	-	-	-	-	-	-
$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	min	0,6	1,4	-	-	-	-	-	-
	max	2,5	2,4	-	-	-	-	-	-

Os tempos de mistura (idades) calculados em 2003 a partir da razão de atividade $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ foram da mesma ordem de grandeza daqueles calculados em 2002 para as enseadas do Flamengo e do Mar Virado, variando de 10 dias (cerca de 5 km da costa) a 15 dias (25 km da costa).

A Divisão de Radiometria Ambiental pretende dar continuidade a linha de pesquisa em questão, que poderá ser aplicada a outros cenários similares no país e auxiliar como ferramenta na identificação de processos físicos que controlam os fluxos de outros constituintes dissolvidos em regiões costeiras e no reconhecimento e quantificação da entrada de água subterrânea no ambiente marinho pelo balanço de massas das concentrações de Ra.

Em particular, está em andamento um segundo trabalho que tem por finalidades determinar os fluxos de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra e de Ba^{2+} em amostras de água subterrânea e água de superfície coletadas na região de Ubatuba, litoral Norte do Estado de São Paulo, com o objetivo de quantificar o aporte terrestre desses elementos para a região de interesse.

O estudo fornecerá informações importantes para que se possa rastrear as fontes e o comportamento dos isótopos de Ra em quatro enseadas monitoradas atualmente na região de Ubatuba: Flamengo, Fortaleza, Ubatuba e Mar Virado. Os rios e córregos monitorados a cada 3 meses são: Rio Mococa, Rio Tabatinga, Rio Maranduba (enseada do Mar Virado), Rio Escuro (enseada da Fortaleza) e o Rio Perequê-Mirim (Enseada do Flamengo).

Os resultados obtidos no trabalho em questão irão refinar a interpretação de processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem nestes sistemas costeiros, elucidados pela aplicação dos isótopos de Ra como traçadores naturais. Dentre esses processos, será dada ênfase na determinação das taxas de mistura de massas d'água costeiras e na estimativa da descarga de águas subterrâneas no cenário proposto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BACON, M.R.; BELASTOCK,R.; BOTHNER, M. ^{210}Pb balance and implications for particle transport on the continental shelf, U.S. Middle Atlantic Bight. *Deep Sea Research II*, vol.41 (2/3), p511-536,1994.
2. BEARDSLEY, R.; MILLS, C.; JEMERSCH, J.A.; BROWN, W.; PETTIGREW, N.; IRISH, J.; RAMP, S.; SCHLITZ, R.; BUTMAN, R. The Nantucket Shoals Flux Experiment Part 2: Moored array data report. *WHOI Technical Report n° WHOI-83-13*, 1983.
3. BEARDSLEY, R.; CHAPMAN, D.; BRINK, K.; RAMP, S.; SCHLITZ, R. The Nantucket Shoals Flux Experiment, I. A basic description of the current and temperature variability. *Journal Physical Oceanography*, vol.15, 713-748,1985.
4. BISCAYE, P.E.; FLAGG, C.; FALKOSKI, P. The Shelf Edge Exchange Process Experiment SEEP II: an introduction to hypotheses, results and conclusions. *Deep Sea Research, Part II*, vol.41,231-252, 1994 a.
5. BISCAYE, P.E.; FLAGG, C.; FALKOSKI, P. The Shelf Edge Exchange Process Experiment SEEP II: an introduction to hypotheses, results and conclusions. *Deep Sea Research, Part II*, vol.41(2/3), 1994 b.
6. BOUDRAUX, B.P.; HUETTEL, M.; FROSTER, S.; JAHNKE, R.A.; McLACHLAN, A.; MIDDELBURG, J.J. et al. Permeable marine sediments: overturning an old paradigm. *EOS* vol.82, 133-136, 2001.
7. BRAGA, E.S.; MULLER, T.J. Observation of regeneration of nitrate, phosphate and silicate during upwelling of Ubatuba, Brazil, 23°S. *Continental Shelf Research*, vol.18, 915-922, 1998.
8. BROECKER, W.; LI, H.; CROMWELL. Radium-226 and Radon-222: concentration in Atlantic and Pacific oceans. *Science*, vol.158,1307. 1967.

9. BROECKER, W.; PENG, T.H. *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Palisades, NY, 1982.
10. BURNETT, W.C. Offshore springs and seeps are focus of working group. *EOS*, vol.80,13-15, 1999.
11. CABLE, J.E.; BUGNA, G.C.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P. Application of ^{222}Rn and CH_4 for assessment of groundwater discharge to the coastal ocean, *Limnol. Oceanogr.*, vol.41(6), 1347-1353, 1996.
12. CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P. Magnitude and variations of groundwater seepage along a Florida marine shoreline, *Biogeochemistry*, vol.38, 189-205, 1997.
13. CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P.; CORBETT, D.R.; CABLE, P.H. Field evaluation of seepage meters in the coastal marine environment, *Estuarine Coastal and Shelf Science*, vol.45, 367-375, 1997.
14. CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P.; WEATHERLY, G.L. Estimating groundwater discharge into a northeastern Gulf of Mexico using radon-222, *Earth and Planetary Science Letters*, vol.144, 591-604, 1996.
15. CAPONE, D., BAUTISTA, M. A groundwater source of nitrate in near shore marine sediments, *Nature*, vol.313, 214-216, 1985.
16. CAPONE, D., SLATER, J., Interannual patterns of water table height and groundwater derived nitrate in near shore sediments, *Biogeochemistry*, vol.10, 277-288, 1990.
17. CASTRO FILHO, B.M; MIRANDA, L. B., MIAYO, S. Y. Hydrographic conditions in the continental shelf of Ubatuba: seasonal and medium scale changes. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, São Paulo, vol.35 (2), 135-151, 1987.

18. CHAPMAN, D.; LENTZ, S. Trapping of a coastal density front by the bottom boundary layer. *Journal of Physical Oceanography*, 24 (7), 1464-1479, 1994.
19. CHURCHILL, J.H.; CORNILLON, P.C. Gulf Stream water on the shelf and upper slope north Cape Hatteras. *Continental Shelf Research*, vol.11(5), 409-431, 1991.
20. CORBETT, D.R.; BURNETT, W.C.; CABLE, P.H.; CLARK, S.B. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site, *Journal of Hydrology*, vol.203, 209-227, 1997.
21. CORBETT, D.R., DILLON K.; BURNETT, W.C., CHANTON, J. Estimating the groundwater contribution into Florida bay via natural tracers ^{222}Rn and CH_4 , *Limnology e Oceanography*, vol.45, 1546-1557, 2000.
22. COTHERN, C.R., REBERS, P.A. *Radon, radium and uranium in drinking water*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, USA, 1991.
23. COWART, J.B., BURNETT, W.C. The distribution of uranium and thorium decay-series radionuclides in the environment - A Review. *Journal of Environmental Quality*, vol.23(4) July-August, 651-662, 1994.
24. COWART, J.B., OSMOND, J.K. Uranium isotopes in groundwater: their use in prospecting for sandstone-type uranium deposits, *Journal of Geochemical Exploration*, vol.8, 365-379, 1977.
25. D'ELIA, C.; WEBB, K.; PORTER, J. Nitrate-rich groundwater inputs to Discovery Bay, Jamaica: A significant source of N to local coral reefs. *Bull.Mar.Sci.*, vol.31, 903-910, 1981.
26. EPPLEY, R.W.; PETERSON, B.F. Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean, *Nature*, vol.282, 670-680, 1979.

27. FALKOWSKI, P.; BISCAYE, P.; SANCETTA, C. The lateral flux of biogenic particles from the eastern North American continental margin to the North Atlantic Ocean, *Deep Sea Research, Part II*, vol.41(2/3), 583-601, 1994.
28. GARVINE, R.; WONG, K.; GAWARKIEWCZ, G. Quantitative properties of shelfbreak eddies. *Journal of Geophysical Research*, vol.94 (C10), 14.475 - 14.483, 1989.
29. GAWARKIEWCZ, G.; BRINK, K.; BAHR, F.; BEARDSLEY, R.; CARUSO, J.; LYNCH, J.; CHIU, C.S. A large amplitude meander of the shelfbreak front in the Middle Atlantic Bight: Observations from de Shelfbreak PRIMER Experiment. *Journal of Geophysical Research- Oceans*, 2002.
30. GAWARKIEWCZ, G.; McCARTHY, R.; BARON, K.; MASSE, A.; CHURCH, T. A Gulf Stream- Derived Pycnocline Intrusion on the Middle Atlantic Bight Shelf. *Journal of Geophysical Research*, vol.95 (C12), 22.305 – 22.313, 1990.
31. GAWARKIEWCZ, G.; LYNDER, C.; LYNCH, J.; NEWHALL, A.; BISAGNI, J. A surface-trapped intrusion of slope water onto the continental shelf in the mid-Atlantic bight. *Geophysical Research Letters*, vol.23 (25), 3763-3766, 1996b.
32. GAWARKIEWICZ, G.; CHAPMAN, D. Formation and maintenance of shelf-break fronts. *Journal of Physical Oceanography*, vol.21 (8), 1225-1239, 1991.
33. GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. *Methods of Seawater Analysis*. 2nd ed. Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
34. HANSHAW, B.; BACK, W. Chemical mass-wasting of the northern Yucatan Peninsula by groundwater dissolution, *Chemical Geology*, vol.8, 222-224, 1980.
35. HOUGHTON, R.W.; VISBECK, M. Upwelling and convergence in the middle Atlantic Bight shelf break front. *Geophysical Research Letters*, vol.25, 2765-2768, 1998.

36. JOHANNES, R. The ecological significance of the submarine discharge of groundwater, *Marine Ecology Progress Series*, vol.3, 365-373, 1980.
37. KAUFMAN, A.; BROECKER, W. S. Comparison of Th-230 and C-14 ages for carbonate materials from lakes Lahontan and Bonneville. *J.Geophys.Res.*, vol.70, 4039- 4054, 1965.
38. KAUFMAN, A. U-series dating of Dead Sea carbonates. *Geochim.Cosmochim. Acta*, vol.35, 1269 – 1281, 1971.
39. KAUFMAN, A.; BROECKER, W. S.; KU, T.L.; THURBER, D.L. The status of U-series methods of mollusc dating. *Geochim.Cosmochim.Acta*, vol.35, 1155 – 1183, 1971.
40. KAUFMAN, A.; TRIER, R.; BROECKER, W; FEELY, H. Distribution of ^{228}Ra in the World Ocean. *Journal of Geophysical Research*, vol.78 (36), 8827 – 8848, 1973.
41. KEMP, P. Microbial carbon utilization on the continental shelf and slope during the SEEPII experiment. In: BISCAYE, P.E.; FLAGG, C.; FALKOSKI, P. The Shelf Edge Exchange Process Experiment SEEP II, *Research, Part II*, vol.41(2/3), 563-581, 1994.
42. KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE. *Nuklidkarte* . November, 1995.
43. KIRBY, H.W.; MURREL, L.S. *The radiochemistry of radium*. USA. National Academy of Sciences (Nuclear Science Series NAS-NS 3057), 1964.
44. KOHOUT, F. A. Submarinesprings: A neglected phenomenon of coastal hydrology. *Hydrology* vol. 26, 391-413, 1966
45. KREST, J.M. *Radium isotope disequilibrium in surface and groundwaters along the coast of the Southeastern United States*. 1999. PhD Thesis, Department of Geological Sciences, University of South Carolina, Columbia, USA, 235 p.

46. LAPOINTE, B.; O'CONNELL, J.; GARRETT, G. Nutrient couplings between on site sewage disposal systems, groundwater, and near shore surface waters of the Florida Keys, *Biogeochemistry*, vol.10, 289-307, 1990.
47. LEVY, D.M.; MOORE, W.S. ^{224}Ra in continental shelf waters. *Earth and Planetary Science Letters*, vol.73, 226 - 230, 1985.
48. LI, Y.; FEELY, H.; SANTACHI, P. ^{228}Th - ^{228}Ra Disequilibrium in the New York Bight and its implications for coastal pollution. *Earth and Planetary Science Letters*, vol.42, 13 - 26, 1979.
49. LI, Y.H.; MATHIEU, G.; BISCAYE, P.; SIMPSON, H.J. The flux of ^{226}Ra from estuarine and continental shelf sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, vol.37, 237 - 241, 1977.
50. LI, Y; CHAN, L-H. Desorption of Ba and Ra-226 from river borne sediments in the Hudson Estuary. *Earth Planet.Sci. Lett.*, vol.43, 343 - 350, 1979.
51. LODER, J.; PETRIE, B.; GAWARKIEWICZ, G. *The Sea*, vol.11, edited by: A. ROBINSON AND K. BRINK, Chapter 5. The Coastal Ocean of Northeastern North America: A Large Scale View, 105-133, John Wiley & Sons Inc., 1998.
52. MAHIQUES, M.M. Sedimentary dynamics of the bays of Ubatuba, São Paulo. *Instituto Oceanográfico*, vol.43, 111 - 122, 1995.
53. MESQUITA, A.R. Marés, circulação e nível do mar na Costa Sudeste do Brasil. *Relatório Fundespa*, São Paulo, 1997.
54. MICHAELS, A.; OLSON, D.; SARMIENTO, J.; AMMERMAN, J.; FANNING, K.; JAHNKE, R.;KNAP, A.; LIPSCHULTZ, F.;PROSPERO, J. Inputs, losses and transformations of nitrogen and phosphorous in the pelagic North Atlantic Ocean, *Biogeochemistry*, vol.35 (1), 181-226,1996.

55. MOORE, W.S. Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra .
J. Geophys. Res., vol.105, 22117 - 22122, 2000.
56. MOORE, W.S. Determining coastal mixing rates using radium isotopes.
Cont. Shelf. Res., vol.20, 1993 - 2007, 2000.
57. MOORE, W.S.; REID, D.F. Extraction of Radium from natural water using manganese impregnated acrylic fibres. *Journal Geophysical Research*, vol.78, 8880 - 8886, 1976.
58. MOORE, W.S. Sampling ^{228}Ra in the deep ocean. *Deep Sea Research*, vol.23, 647 - 651, 1976.
59. MOORE, W.S. ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters with application to coastal dynamics and groundwater input, *Radioprotection-Coloques*, vol.32(C2), 137 - 146, 1997.
60. MOORE, W.S. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments, *Nature*, vol.380, 612 - 614, 1996.
61. MOORE, W.S. Submarine groundwater discharge: An emerging coastal issue.
Newsletter of Coastal Ocean Processes, vol.11, 6 - 7, 2000.
62. MOORE, W.S. The effects of groundwater input at mouth of the Ganges-Brahmaputra Rivers on barium and radium fluxes to the Bay of Bengal, *Earth Planet.Sci.Lett.*, vol.150, 141 - 150, 1997.
63. MOORE, W.S. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water, *Marine Chemistry*, vol.65, 111 - 125, 1999.
64. MOORE, W.S. Oceanic concentrations of ^{228}Ra . *Earth and Planetary Science Letters*, vol.6, 437 - 446, 1969.

65. MOORE, W.S.; ARNOLD, R. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research*, vol.101, 1321 - 1329, 1996.
66. MOORE, W.S.; ASTWOOD, H.; LINDSTROM, C. Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf, *Geochim.Cosmochim.Acta*, vol.59, 4285 - 4298, 1995.
67. MOORE, W.S.; CHURCH, T.M. Submarine groundwater discharge, reply to Younger. *Nature*, vol.382, 122, 1996.
68. MOORE, W.S.; SHAW, T.J. Chemical signals from submarine fluid advection onto the continental shelf, *J.Geophys.Res.*, vol.103, 21543 - 21552, 1998.
69. NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS. Exposure of the Population in the United States and Canada from Natural Background Radiation, **NCRP Report nº 94**, 1987.
70. OLIVEIRA, J. *Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da região de Águas da Prata*. 1993. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
71. PICKARD, R.S. Bottom boundary layer structure and detachment in the shelfbreak jet of the Middle Atlantic Bight. *Journal of Physical Oceanography*, vol.30(11), 2669 - 2686, 2000.
72. RAMA; MOORE, W.S. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes, *Geochim.Cosmochim.Acta*, vol.60, 4645 - 4652, 1996.
73. REBOUÇAS, A.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. *Águas doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação, 2ª edição*, 704 p., Escrituras Editora, 2002.

74. RUTGERS VAN DER LOEFF, M.M.; MOORE, W.S. *The analysis of natural radionuclides in seawater. Chapter 13.* In: *Methods of seawater analysis*, 3rd edition, Grasshoff, Ehrhardt and Kremling eds., Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1999.
75. SCHMIDT, S.; REYSS, J.L. Radium as internal tracer of Mediterranean outflow water, *Journal of Geophysical Research*, vol.101(C2), 3589 – 3596, 1996.
76. SEITZINGER, S.; GIBLIN, A. Estimating denitrification in North American continental shelf sediments, *Biogeochemistry*, vol.35(1), 235 - 260, 1996.
77. SKINNER, B.J., TUREKIAN, K.K. *O Homem e o Oceano*, Série de Textos Básicos de Geociência, Editora Edgar Blucher Ltda, 1996.
78. TORGERSEN, T.; TUREKIAN, K.K.; TUREKIAN, V.; TANAKA, N.; DEANGELO, E.; O'DONNELL, J. ²²⁴Ra distribution in surface and deep water Long Island Sound: source and horizontal transport rates US coast. *Continental Shelf Research*, vol.16(12), 1545 – 1559, 1996.
79. UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. Submarine groundwater discharge: Management implications, measurements and effects. *IHP-VI, Series on Groundwater n° 5*, IOC Manuals and Guides n° 44. ISBN: 92-9220-006-2, 2004.
80. VALIELA, I.; COSTA, J.; FOREMAN, K.; TEAL, J.M.; HOWES, B.; AUBREY, D. Transport of groundwater-borne nutrients from watersheds and their effects on coastal waters, *Biogeochemistry*, vol.10, 177 - 197, 1990.
81. WILLIAMS, M.O. Bahrain: port of pearls and petroleum. *National Geographics*, 1946.
82. ZEKTSER, I.S. Groundwater discharge into the seas and oceans: state of the art. In: Buddemeier, R.W. (ed), Groundwater discharge in the coastal zone. *LOICZ IGBP*, LOICZ, Texel, Russian Academy of Science, Moscow, Netherlands, 122-123, 1996.