

Determinação do tempo de mistura de massas d'água costeiras na Plataforma do Estado de São Paulo, utilizando-se isótopos naturais de Ra como traçadores

**Joselene de Oliveira¹, Elisabete de Santis Braga²,
Valdenir Veronese Furtado² and Mathew Charette³**

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Centro de Metrologia das Radiações
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
jlivei@ipen.br

² Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP - SP)
Praça do Oceanográfico, s/nº
05508-000 São Paulo, SP
edsbraga@usp.br

³ Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI)
Department of Marine Chemistry
Woods Hole, MA 02543 USA
mcharette@whoi.edu

ABSTRACT

In this paper, to assess the cross-shelf Ra distributions in São Paulo Bight, four shore-perpendicular profiles were collected up to 100 km offshore from 23 to 26 February 2003 (summer), on board the R/V Prof. Besnard. The São Paulo Bight is the arc-shaped part of the southeastern Brazilian margin extending from 23°S to 28°S. All samples studied here were taken in the selected area between latitudes 23°15'S and 25°50'S and longitudes 44°W and 46°W, in order to estimate coastal mixing rates and ground water discharge fluxes. The activity concentrations of ²²³Ra in surface sea water varied from 0.2 to 41 mBq 100 L⁻¹, ²²⁴Ra in excess from 2.0 to 253 mBq 100 L⁻¹, ²²⁶Ra from 122 to 181 mBq 100 L⁻¹ and ²²⁸Ra from 39 to 442 mBq 100 L⁻¹. The ²²³Ra/²²⁴Ra activity ratios observed in sea water samples ranged from 0.3x10⁻¹ to 2.6, whereas ²²⁸Ra/²²⁶Ra AR varied in the interval from 0.3 to 2.4. These results seems to indicate that Ra isotopes from ²³²Th series prevail in a major number of samples, when compared with Ra isotopes from ²³⁸U and ²³⁵U series. Considering the results obtained in the summer 2003, shore-perpendicular profiles of ²²³Ra and ²²⁴Ra in surface waters along the coast were modeled to yield eddy diffusion coefficients.

1. INTRODUÇÃO

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 [1-4]. O Ra não é um elemento bio-ativo ou partícula-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 [5]. Estas fontes tornam o Ra um traçador de grande aplicabilidade em estudos de circulação de massas d'água na plataforma.

Neste trabalho, as concentrações dos quatro isótopos naturais de Ra foram determinadas em 4 perfis transversais à linha de costa, estabelecidos através da Plataforma do Estado de São Paulo. O principal objetivo deste estudo foi estimar o tempo de mistura de massas d'água costeiras utilizando-se os isótopos naturais de Ra como traçadores.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Localização da área de estudo e coleta das amostras

A plataforma do Estado de São Paulo é a porção da margem sudeste do Brasil que se estende de 23°S a 28°S. As amostras estudadas foram coletadas na área selecionada entre as latitudes 23°15'S e 25°50'S e longitudes 44°W e 46°W, para se estimar os tempos de mistura. Para determinar as distribuições dos isótopos naturais de Ra através da Plataforma do Estado de São Paulo, foram coletados 4 perfis transversais à linha de costa, amostrados até cerca de 100 km costa afora no período de 23 a 26 de Fevereiro de 2003, a bordo do navio de pesquisa Prof. Besnard.

As características geológicas e morfológicas da área são fortemente controladas pela presença de granitos e migmatitos da Serra do Mar (altitudes acima de 1.000 m), que atingem a costa em quase toda a região de estudo, limitando a extensão dos sistemas de drenagem, e de planícies costeiras do Quaternário. Na maior parte da região, os sedimentos apresentam principalmente silte e areia muito fina, com poucas amostras apresentando sedimentos mais grossos ou argila. A ação das ondas é o fenômeno hidrodinâmico mais eficaz que exerce influência nos processos de sedimentação na área costeira, assim como na plataforma continental interna adjacente. Duas direções predominantes das ondas atingem a área. As ondas provenientes do S-SE estão associadas à passagem de frentes frias e são as mais importantes em termos de remodelar os sedimentos previamente depositados. As ondas provenientes do E-NE, originadas pela troca dos ventos e após a passagem de frentes frias, também são importantes para a dinâmica de fundo. A interação dessas ondas com a extensão e orientação da boca das enseadas, além da presença de ilhas na plataforma interna, conferem características distintas na dinâmica das baías, apesar de todas elas serem consideradas baías fechadas. A pluviometria média anual é cerca de 1.803 mm, com as intensidades máximas sendo observadas em Fevereiro. O nível do mar varia de 0,5 a 1,5 m, as maiores oscilações ocorrendo nos meses de Agosto/ Setembro devido ao grande volume das águas mais quentes da Corrente do Brasil.

Em cada estação, 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 medidor tipo 2' Micro CTD Falmouth Instruments Inc. As amostras foram coletadas com o auxílio de uma bomba submersível, sendo transferidas para tambores de polietileno com 200 L de capacidade.

Para a determinação quantitativa dos isótopos naturais de Ra, as amostras de água do mar foram percoladas através de colunas de fibras de acrílico impregnada com dióxido de manganês (50g de fibras por coluna). O fluxo de percolação das amostras de água através das colunas foi de cerca de 1 L/ min. Para cada amostra de água do mar coletada para a medida dos isótopos naturais de Ra, foi coletada uma amostra para a determinação dos nutrientes e de salinidade, que foram encaminhadas para análise no Laboratório de Nutrientes, Micro-nutrientes e Traços na Água do Mar – LABNUT, do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

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

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 [6] 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.

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).

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.

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 [7]. 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

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. 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 $Ba(Ra)SO_4$ 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 $^{228}Ra/^{228}Ac$ seja igualmente atingido [7].

2.3. 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.

Os isótopos de Ra de meias-vidas curtas, ^{223}Ra e ^{224}Ra podem ser utilizados como traçadores para se determinar o tempo de mistura de massas d'água costeiras [2-4]. Perfis radiais das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra nas águas de superfície costa afora podem ser modelados para se estimar os coeficientes de difusão molecular horizontal. A distribuição dos isótopos de Ra pode ser obtida, utilizando-se um modelo de difusão horizontal uni-dimensional, no qual a mesma distribuição representa um balanço entre os processos de mistura e decaimento radioativo:

$$\frac{dA}{dt} = Kh \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \lambda A \quad (1)$$

Onde:

Kh = coeficiente de difusão molecular horizontal.

A = concentração ou atividade do isótopo de Ra (mBq/ 100 L).

t = tempo (dias).

x = distância da costa (km).

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

$$Ax = Ao \exp \left[-x \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \right] \quad (2)$$

Onde:

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}).

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 :

$$\ln Ax = \ln Ao - x \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \quad (3)$$

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

$$m = \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o período de investigação, as concentrações de atividade de ${}^{223}\text{Ra}$ na água do mar superficial variaram de 0,2 a 41 mBq/ 100 L, de ${}^{224}\text{Ra}$ em excesso variaram de 2,0 a 253 mBq/ 100 L, de ${}^{226}\text{Ra}$ variaram de 122 a 181 mBq/ 100 L e de ${}^{228}\text{Ra}$ variaram de 39 a 442 mBq/ 100 L. As razões de atividade ${}^{223}\text{Ra}/{}^{224}\text{Ra}$ observadas nas amostras de água do mar variaram de $0,3 \times 10^{-1}$ a 2,6, enquanto as razões de atividade ${}^{228}\text{Ra}/{}^{226}\text{Ra}$ variaram no intervalo de 0,3 a 2,4. Estes resultados indicaram que os isótopos de Ra da série do ${}^{232}\text{Th}$ prevaleceram na maior parte das amostras, quando comparados com os isótopos de Ra das séries do ${}^{235}\text{U}$ e do ${}^{238}\text{U}$. As concentrações de ${}^{226}\text{Ra}$ observadas nas amostras de água do mar superficial estudadas na margem sudeste do Brasil são da mesma ordem de grandeza que aquelas reportadas por outros autores na costa sudeste dos Estados Unidos (valores típicos variando de 133 a 283 mBq/ 100 L) [2-6].

A distribuição do ${}^{226}\text{Ra}$ nas amostras de água do mar dos quatro perfis transversais à linha de costa apresentaram pouca variação. Como a meia-vida do ${}^{226}\text{Ra}$ de 1.620 anos é comparável ao tempo médio de circulação dos oceanos (750 a 1.000 anos), o ${}^{226}\text{Ra}$ deve se encontrar bem misturado na água do mar (as concentrações foram praticamente uniformes ao longo da distância da costa). Espera-se que desvios deste comportamento ocorram somente próximo às margens ou ao fundo (neste caso, um sinal positivo das concentrações de ${}^{226}\text{Ra}$ poderia ser utilizado para identificar uma entrada de água subterrânea). No caso do ${}^{228}\text{Ra}$, que tem a meia-vida de 5,7 anos, as atividades são mais altas próximo às margens, decrescendo em função da distância da costa.

Neste trabalho, as distribuições de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra ao longo de 4 perfis transversais estabelecidos em Ilha Grande, Ubatuba, São Sebastião e Santos foram determinadas em distâncias variando de 5 a 100 km costa afora. As respectivas idades das massas d'água estudadas e os coeficientes de difusão molecular horizontal foram calculados utilizando-se as equações 1 a 4, descritas anteriormente.

De acordo com os resultados obtidos, as idades para o perfil da Ilha Grande variaram de 4 dias (a distância zero da costa) a cerca de 14 dias (100 km da costa). Para o perfil de São Sebastião, as idades estimadas variaram de 9 dias a 20 dias e para o perfil de Santos, de 17 a 35 dias. As idades aparentes calculadas pelo método refletem o tempo que se passou desde que a água se tornou enriquecida em Ra e foi isolada da origem. Estes cálculos assumiram que 100% da concentração inicial do isótopo de Ra presente nos sedimentos da região de praia foi transferida para a água do mar. Estas idades implicam que os tempos de mistura das águas costeiras ao longo das regiões estudadas são rápidos, da ordem de 23 dias em média, durante o período de estudo.

No caso do perfil de Ubatuba, o gráfico de idades evidenciou que a massa d'água estudada não estava se movendo horizontalmente por advecção costa afora, uma vez que águas mais antigas foram encontradas mais próximas da costa (as idades decresceram em função do aumento da distância da costa). Isto pode indicar por exemplo, que existe movimento lateral da massa d'água estudada, pois é muito comum a passagem de correntes oceânicas paralelas à linha de costa nesta região durante o verão, causando deslocamento de massas d'água mais jovens para fora.

A distribuição do logaritmo natural das atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra versus a distância da costa foi utilizada na estimativa dos coeficientes de difusão molecular horizontais. Os respectivos valores encontrados foram 5,71 km²/dia para o perfil da Ilha Grande, 9,46 km²/dia para Ubatuba, 6,0 km²/dia para São Sebastião e 8,6 km²/dia para Santos.

4. CONCLUSÕES

A aplicação dos 4 isótopos naturais de Ra e um modelo de difusão-advecção horizontal foi utilizada como ferramenta para auxiliar na interpretação da circulação de massas d'água costeiras na margem sudeste do Brasil. Esta técnica isotópica pode fornecer informações relevantes que juntamente com a salinidade e as distribuições de outros traçadores se tornam muito eficazes na previsão de padrões de circulação e da estimativa dos fluxos de várias substâncias dissolvidas para o oceano. Sem dúvida, investigações adicionais durante diferentes condições climáticas devem ser realizadas para se estimar a variação dos tempos de mistura em função das mudanças sazonais.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA, Contrato de Pesquisa n° 12151.

REFERÊNCIAS

1. S. Schmidt, J.L. Reyss, "Radium as internal tracer of Mediterranean outflow water," *Journal of Geophysical Research*, **101** (C2), pp.3589-3596 (1996).

2. W.S. Moore, “ ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters with application to coastal dynamics and groundwater input”, *Radioprotection Colloques*, **32 (C2)**, pp.137-146 (1997).
3. W.S. Moore, “Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra ”, *Journal of Geophysical Research*, **105**, pp.22117-22122 (2000).
4. W.S. Moore, “Determining coastal mixing rates using radium isotopes”, *Continental Shelf Research*, **20**, pp.1993-2007 (2000).
5. W.S. Moore, T.J. Shaw, “Chemical signals from submarine fluid advection onto the continental shelf”, *Journal of Geophysical Research*, **103**, pp. 21543-21552 (1998).
6. W.S. Moore, R. Arnold, “Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter”, *Journal of Geophysical Research*, **101**, pp.1321-1329 (1996).
7. J. Oliveira, “*Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da região de Águas da Prata*”, Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (1993).