



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DOS FLUXOS FLUVIAIS DE ISÓTOPOS NATURAIS
DE RÁDIO E BÁRIO DISSOLVIDO PARA AS ENSEADAS DE
UBATUBA, LITORAL NORTE DO ESTADO DE SÃO PAULO**

KEILA CRISTINA PINHEIRO MARCHINI DE SOUSA

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
2008**



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DOS FLUXOS FLUVIAIS DE ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO
E BÁRIO DISSOLVIDO PARA AS ENSEADAS DE UBATUBA, LITORAL
NORTE DO ESTADO DE SÃO PAULO**

KEILA CRISTINA PINHEIRO MARCHINI DE SOUSA



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
2008**

*Há um rio cujas correntes alegam a
cidade de Deus, o santuário das
moradas do Altíssimo.*

Salmos 46: 4

*Dedico este trabalho à minha mãe,
Zenaide e ao meu esposo, Ricardo, que
nunca mediram seus esforços em
tornarem possíveis todos os meus
sonhos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

À Deus, por todas as bênçãos e oportunidades que enriquecem minha vida a cada dia.

À minha orientadora Dra. Joselene de Oliveira, pelo compromisso na orientação desta pesquisa, por todo seu apoio, dedicação e amizade, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao IPEN por fornecer toda infra-estrutura de suas instalações acadêmicas e laboratoriais que possibilitaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão da bolsa de formação de pesquisador de Mestrado – Processo Número: 134964/2005-5.

À IAEA pelo projeto “Nuclear and isotopic techniques for the characterization of submarine groundwater discharge (SGD) in coastal zones”, IAEA Research n°. 12151.

À Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga, Labnut – IOUSP, por sua imensa contribuição e pela realização das análises das concentrações de nutrientes nas amostras de água de superfície e água subterrânea.

Ao técnico Vitor Gonzalez Chiozzini pela realização das análises das concentrações de nutrientes e salinidade das amostras de água de superfície e água subterrânea.

À Profa. Dra. Mitiko Saiki por suas contribuições e sugestões no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rubens César Lopes Figueira - IOUSP, por todo seu auxílio, incentivo e proveitosas discussões para o enriquecimento desta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

À Deus, por todas as bênçãos e oportunidades que enriquecem minha vida a cada dia.

À minha orientadora Dra. Joselene de Oliveira, pelo compromisso na orientação desta pesquisa, por todo seu apoio, dedicação e amizade, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao IPEN por fornecer toda infra-estrutura de suas instalações acadêmicas e laboratoriais que possibilitaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão da bolsa de formação de pesquisador de Mestrado – Processo Número: 134964/2005-5.

À IAEA pelo projeto “Nuclear and isotopic techniques for the characterization of submarine groundwater discharge (SGD) in coastal zones”, IAEA Research n°. 12151.

À Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga, Labnut – IOUSP, por sua imensa contribuição e pela realização das análises das concentrações de nutrientes nas amostras de água de superfície e água subterrânea.

Ao técnico Vitor Gonzalez Chiozzini pela realização das análises das concentrações de nutrientes e salinidade das amostras de água de superfície e água subterrânea.

À Profa. Dra. Mitiko Saiki por suas contribuições e sugestões no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rubens César Lopes Figueira - IOUSP, por todo seu auxílio, incentivo e proveitosas discussões para o enriquecimento desta pesquisa.

À M^e Samara Cazzoli y Goya (IOUSP) pelo auxílio na realização das análises dos sedimentos dos rios por espectrometria gama.

À M^e Maria Helena Tirolo Taddei, Lapoc – CNEN/MG, pela realização das análises das concentrações de bário dissolvido na amostras de água de superfície e água subterrânea.

Ao meu esposo, Ricardo, por seu amor, apoio, compreensão e por estar sempre ao meu lado, ajudando-me e fazendo seus os meus momentos difíceis.

À minha mãe Zenaide e aos meus irmãos Evelyn, Douglas e Luís Augusto, que sempre contribuíram com entusiasmo, companheirismo e incentivo na minha formação.

A todos os colegas do IPEN, que direta ou indiretamente auxiliaram-me na realização deste trabalho.

Aos demais familiares e amigos que com estímulo e apoio colaboraram em todos os momentos.

ESTUDO DOS FLUXOS FLUVIAIS DE ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO E BÁRIO DISSOLVIDO PARA AS ENSEADAS DE UBATUBA, LITORAL NORTE DO ESTADO DE SÃO PAULO

Keila Cristina Pinheiro Marchini de Sousa

RESUMO

Os isótopos naturais de Ra são alguns dos isótopos mais importantes no meio ambiente tanto do ponto de vista de radioproteção quanto de hidrogeologia. Estes isótopos constituem uma ferramenta poderosa para o estudo de processos hidrogeológicos e têm sido utilizados intensivamente como traçadores de fontes de águas subterrâneas que descarregam na região costeira. As trocas complexas de água salgada, água subterrânea e água de superfície que ocorrem na região costeira afetam diretamente os ciclos biogeoquímicos globais. Os cientistas ambientais têm poucas ferramentas para quantificar precisamente tais processos. Uma das alternativas utilizadas para estimar quantitativamente estes fluxos de elementos consiste na aplicação de traçadores isotópicos, dentre eles radionuclídeos naturais das séries radioativas do U e do Th. Os isótopos de rádio são frequentemente aplicados como traçadores da descarga de águas subterrâneas (SGD). O comportamento único do rádio utilizado para estimar a SGD é observado no estuário subterrâneo, uma zona de mistura entre a água doce subterrânea e a água salgada nos aquíferos costeiros. Neste trabalho, foram determinados os fluxos fluviais de isótopos de Ra e bário dissolvido para as enseadas de Ubatuba, litoral norte do Estado de São Paulo. A coleta das amostras foi realizada de Abril/ 2007 a Agosto/ 2007, incluindo 17 rios de pequeno porte que pertencem ao sistema de drenagem superficial desta região. Durante o período de investigação, amostras de água subterrânea foram coletadas em 10 fontes e poços disponíveis na mesma área de estudo. As concentrações de atividade de ^{223}Ra nas águas dos rios que descarregam nas enseadas de Ubatuba e Caraguatatuba variaram de $< \text{LID}$ a $335 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ (no Rio Cocanha), enquanto as concentrações de ^{224}Ra variaram de $17 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ a $7270 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$. Concentrações de atividade de até $1424 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ foram observadas para o ^{226}Ra nas águas dos rios, enquanto as concentrações de ^{228}Ra estiveram no intervalo de $1412 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ a $4058 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$. As concentrações de atividade de ^{223}Ra nas amostras de água subterrânea variaram de $1 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ a $126 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$, enquanto as concentrações de ^{224}Ra variaram de $118 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ a $3701 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$. Razões de atividade $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ de até $0,7 \times 10^{-1}$ e de até 0,2 foram observadas nas águas dos rios e subterrânea, respectivamente. Para o ^{226}Ra as concentrações de atividade na água subterrânea variaram de $100 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ a $1090 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ e para o ^{228}Ra de $1123 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ a $7009 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$. O maior valor de razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ de 59,3 foi observado no Rio Picinguaba (na salinidade 34,5). Na água subterrânea, as razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ variaram de 2,5 a 14,6. 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 os da série do ^{238}U e do ^{235}U . Estes resultados refletem a presença de uma concentração maior de ^{232}Th em relação ao ^{238}U nos sedimentos e rochas cristalinas da plataforma continental do Estado de São Paulo. As concentrações de Ba dissolvido nas águas de superfície variaram de $< 1,4 \mu\text{g g}^{-1}$ a $8,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e este elemento também apresentou-se em maior concentração nas águas do Rio Picinguaba (na salinidade 34,5). Considerando-se as concentrações médias de ^{226}Ra , ^{228}Ra e de Ba determinados nas águas de superfície estudadas e utilizando-se um modelo estacionário fundamentado nas hipóteses de conservação do volume, da salinidade e das concentrações destes elementos, os fluxos médios para as enseadas de Ubatuba foram estimados. Estes fluxos médios foram de 553 Bq m^{-3} para o ^{226}Ra , de 1646 Bq m^{-3} para o ^{228}Ra e de 1240 g m^{-3} para o Ba.

FLUVIAL FLUXES OF NATURAL RADIUM ISOTOPES AND DISSOLVED BARIUM FOR UBATUBA EMBAYMENTS, SÃO PAULO

Keila Cristina Pinheiro Marchini de Sousa

ABSTRACT

Radium isotopes are among the most important isotopes in the environment from both radioprotection and geo-hydrological points of view. They are also a powerful tool for studying geo-hydrological processes and have been used intensively as tracers of groundwater sources that discharge into the coastal ocean. The complex exchange of fluvial, subsurface and seawater within a coastal area directly affects global biogeochemical cycles. Environmental scientists have few tools to accurately quantify such processes and must therefore rely on various tracer techniques. Radium isotopes have been frequently applied as tracers of submarine groundwater discharge (SGD). The unique radium signature of SGD is acquired within the subterranean estuary, a mixing zone between fresh groundwater and seawater in coastal aquifers. In this study we determined the fluvial fluxes of the radium isotopes and dissolved barium for Ubatuba embayments, northernmost part of São Paulo Bight. The research work was carried out from April/ 2007 to August/ 2007 and covered 17 small rivers sources that belong to the major surface draining system of such coastal area. During this period of investigation, groundwater samples were also collected from 10 sources available in this coastal region. Activity concentrations of ^{223}Ra in riverine waters discharging to Ubatuba and Caraguatatuba embayments varied from $< \text{LLD mBq } 100\text{L}^{-1}$ to $335 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ (in Cocanha River), while ^{224}Ra concentrations ranged from $17 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ to $7270 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$. Activity concentrations up to $1424 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ were observed for ^{226}Ra in riverine waters, while ^{228}Ra concentrations varied from $1412 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ to $4058 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$. Groundwater activity concentrations of ^{223}Ra varied from $1 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ to $126 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$, while ^{224}Ra ranged from $118 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ to $3701 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$. $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ activity ratios up to 0.7×10^{-1} and 0.2 were observed in riverine and groundwater, respectively. For ^{226}Ra groundwater activity concentrations ranged from $100 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ to $1090 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ and for ^{228}Ra from $1123 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ to $7009 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$. The highest value of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio of 59.3 was observed in Picinguaba River (at salinity 34.5). In groundwater, the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios varied from 2.5 to 14.6 . The $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios determined both in surface and in groundwater samples reflect the presence of a higher ^{232}Th content in relation to the ^{238}U in sediments and crystalline rocks of the continental shelf off São Paulo. Barium dissolved concentrations varied from $< 1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ to $8.2 \mu\text{g g}^{-1}$, with the highest value also being observed in Picinguaba River (at salinity 34.5). Considering the average concentrations of ^{226}Ra , ^{228}Ra and dissolved Ba determined in surface waters and using a steady-state model based on conservation of volume, salinity and concentration of these elements the fluvial fluxes to Ubatuba embayments was estimated. These results yield average fluvial fluxes of 553 Bq m^{-3} for ^{226}Ra , 1646 Bq m^{-3} for ^{228}Ra and 1240 g m^{-3} for dissolved barium.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Introdução e Justificativas.....	1
1.2 Comportamento geoquímico dos isótopos de rádio no ambiente costeiro.....	5
1.3 Comportamento geoquímico e transporte do bário em ambientes aquáticos.....	7
1.4 Relação Ra e Ba em ambientes marinhos.....	9
1.5 Isótopos naturais de rádio em sedimentos estuarinos.....	10
1.6 Comportamento dos isótopos de Ra em rios.....	12
1.7 Objetivos do presente trabalho.....	13
CAPÍTULO 2 – A DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	14
2.1 Água na zona saturada: aquíferos.....	14
2.2 A água subterrânea.....	15
2.2.1 Definição e importância da descarga de águas subterrâneas no ambiente costeiro	17
2.2.2 Características da descarga de águas subterrâneas.....	19
2.2.3 Histórico.....	20
2.2.4 Metodologias utilizadas na estimativa da SGD.....	22
CAPÍTULO 3 – BÁRIO COMO INDICADOR DA ENTRADA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM SISTEMAS MARINHOS.....	24
3.1 O elemento químico bário.....	25
3.1.1 Propriedades físico-químicas do bário.....	26
3.1.2 Propriedades químicas e físicas dos compostos de bário.....	26
3.2 O bário no meio ambiente.....	27
3.2.1 Solo.....	27
3.2.2 Ar.....	28
3.2.3 Água.....	28
3.2.3.1 Água potável.....	29
3.2.3.2 Águas oceânicas.....	29
3.3 Processos biogeoquímicos do bário em estuários subterrâneos.....	30
3.4 Metodologia analítica utilizada na determinação das concentrações de Ba.....	33

CAPÍTULO 4 – ESTUDO DE MASSAS D’ ÁGUAS COSTEIRAS E DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS UTILIZANDO-SE OS ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO.....	37
4.1 O elemento químico rádio.....	38
4.2 Propriedades físico-químicas do rádio.....	38
4.3 Fontes de rádio no meio ambiente.....	42
4.3.1 Rochas.....	42
4.3.2 Solo.....	42
4.3.3 Água.....	44
4.3.3.1 Água subterrânea.....	44
4.3.3.2 Água superficial.....	45
4.3.3.3 Distribuição do Ra no estuário e água costeira.....	46
4.4 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	48
4.5 Estimativa dos fluxos de ^{226}Ra e de Ba provenientes da água de superfície.....	53
4.6 Aplicação dos isótopos naturais de Ra para estimar a descarga de águas subterrâneas para as enseadas.....	54
CAPÍTULO 5 – PARTE EXPERIMENTAL.....	56
5.1 Preparação das fibras de acrílico impregnadas com dióxido de manganês.....	56
5.2 Descrição da área de estudo.....	56
5.3 Coleta das amostras de água subterrânea e água de superfície.....	59
5.4 Determinação das concentrações dos isótopos de Ra em amostras de água subterrânea e de superfície.....	61
5.4.1 Determinação das concentrações dos isótopos de rádio de meias-vidas curtas, ^{223}Ra e ^{24}Ra , em amostras de água subterrânea e água de superfície.....	61
5.4.2 Determinação das concentrações dos isótopos de rádio de meias-vidas longas, ^{226}Ra e ^{228}Ra , em amostras de água subterrânea e água de superfície.....	66
5.5 Determinação da eficiência de contagem alfa total para a medida de ^{226}Ra	69
5.6 Determinação da eficiência de contagem, beta de ^{226}Ra para a medida de ^{228}Ra	70
5.7 Determinação da eficiência de contagem beta de ^{228}Ra	71
5.8 Determinação das concentrações de salinidade e nutrientes dissolvidos nas amostras de água subterrânea e água de superfície.....	72
5.8.1 Salinidade.....	72

5.8.2 Nitrato.....	72
5.8.3 Nitrito.....	73
5.8.4 Fosfato.....	74
5.8.5 Silicato.....	74
5.9 Determinação das concentrações de Ba dissolvido nas amostras de água subterrânea e água de superfície.....	75
5.10 Análise das amostras de sedimentos dos rios por espectrometria gama.....	75
5.10.1 Cálculo do limite inferior de detecção da espectrometria gama.....	77
5.11 Determinação das atividades dos isótopos de U e Th por espectrometria alfa em amostras de água subterrânea e dos rios.....	78
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144

LISTA DE FIGURAS

	<u>Página</u>
FIGURA 1 - Esquema de decaimento radioativo das séries do ^{235}U , ^{232}Th e ^{238}U	06
FIGURA 2 - Representação do ciclo hidrológico.....	16
FIGURA 3 - 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.....	20
FIGURA 4 - Preparo das fibras de acrílico impregnadas com MnO_2	57
FIGURA 5 - Fibras de acrílico impregnadas com MnO_2	57
FIGURA 6 - Localização da área de estudo apresentando as enseadas estudadas.....	59
FIGURA 7 - Coleta no Rio Mococa em 07 de Maio de 2007.....	61
FIGURA 8 - Rio Escuro.....	63
FIGURA 9 - Rio Mococa.....	63
FIGURA 10 - Rio Tabatinga.....	63
FIGURA 11 - Rio Promirim.....	63
FIGURA 12 - Rio Puruba/ Quiririm.....	63
FIGURA 13 - Rio Fazenda.....	63
FIGURA 14 - Diagrama apresentando o mecanismo de medida dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra no sistema de coincidências atrasadas, RADeCC Sys.....	64
FIGURA 15 - Sistema de coincidências atrasadas, com células de cintilação de 1,1 L utilizado para a determinação de ^{223}Ra e ^{224}Ra nas amostras de água de superfície e água subterrânea.....	66
FIGURA 16 - Detector proporcional de fluxo gasoso modelo Berthold LB 770.....	69
FIGURA 17 - Esquema de separação dos radionuclídeos U e Th, utilizando-se as resinas UTEVA e TEVA.....	79
FIGURA 18 - Espectro alfa típico para isótopos de tório.....	82
FIGURA 19 - Espectro alfa típico para isótopos de urânio.....	82
FIGURA 20 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Perequê-Mirim.....	102
FIGURA 21 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Maranduba.....	102
FIGURA 22 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Tabatinga.....	103

FIGURA 23 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Mococa.....	103
FIGURA 24 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 no Rio Capricórnio.....	104
FIGURA 25 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 no Rio Juqueriquerê.....	104
FIGURA 26 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Picinguaba.....	105
FIGURA 27 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Promirim.....	105
FIGURA 28 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Indaiá.....	106
FIGURA 29 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Itamambuca.....	106
FIGURA 30 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Fazenda.....	107
FIGURA 31 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Puruba/Quiririm.....	107
FIGURA 32 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Junho de 2007 no Rio Lagoinha.....	108
FIGURA 33 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Grande de Ubatuba.....	108
FIGURA 34 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Cocanha.....	109
FIGURA 35 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Ubatumirim.....	109
FIGURA 36 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Escuro.....	110
FIGURA 37 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses na água subterrânea da Fonte Domingas Dias.....	110
FIGURA 38 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea da Praia da Fazenda.....	111
FIGURA 39 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea do Hotel Refúgio do Corsário.....	111
FIGURA 40 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea do Hotel Recanto das Toninhas.....	112
FIGURA 41 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses na água subterrânea da Pousada Portal da Cor.....	112

FIGURA 42 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea da Praia Perequê-Mirim.....	113
FIGURA 43 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea Promirim.....	113
FIGURA 44 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea do Hotel Casarão.....	114
FIGURA 45 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Junho de 2007 na água subterrânea da Praia da Maranduba.....	114
FIGURA 46 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Agosto de 2007 na água subterrânea do Camping Damásio.....	115
FIGURA 47 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{223}Ra em todos os rios estudados de Abril a Agosto de 2007.....	115
FIGURA 48 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{224}Ra em todos os rios estudados de Abril a Agosto de 2007.....	116
FIGURA 49 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra em todos os rios estudados de Abril a Agosto de 2007.....	116
FIGURA 50 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{228}Ra em todos os rios estudados de Abril a Agosto de 2007.....	117
FIGURA 51 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{223}Ra nas águas subterrâneas estudadas de Maio a Agosto de 2007.....	117
FIGURA 52 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{224}Ra nas águas subterrâneas estudadas de Maio a Agosto de 2007.....	118
FIGURA 53 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra nas águas subterrâneas estudadas de Maio a Agosto de 2007.....	118
FIGURA 54 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{228}Ra nas águas subterrâneas estudadas de Maio a Agosto de 2007.....	119
FIGURA 55 - Distribuição das concentrações dos isótopos naturais de Ra em função da salinidade observada nas amostras de água dos rios.....	119
FIGURA 56 - Distribuição das concentrações dos isótopos naturais de Ra em função da salinidade observada nas amostras de água subterrânea.....	120
FIGURA 57 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Perequê-Mirim.....	120
FIGURA 58 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Escuro.....	121
FIGURA 59 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Maranduba.....	121
FIGURA 60 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Tabatinga.....	122

FIGURA 61 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Mococa.....	122
FIGURA 62 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Capricórnio.....	123
FIGURA 63 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Juqueriquerê.....	123
FIGURA 64 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio no Rio Pincinguaba.....	124
FIGURA 65 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Promirim.....	124
FIGURA 66 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Indaiá.....	125
FIGURA 67 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio no Rio Itamambuca.....	125
FIGURA 68 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Fazenda.....	126
FIGURA 69 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio no Rio Puruba/Quiririm.....	126
FIGURA 70 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Junho no Rio Lagoinha.....	127
FIGURA 71 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Grande de Ubatuba.....	127
FIGURA 72 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Cocanha.....	128
FIGURA 73 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Ubatumirim.....	128
FIGURA 74 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio na água subterrânea da Praia da Fazenda.....	129
FIGURA 75 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio na água subterrânea do Hotel Casarão.....	129
FIGURA 76 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio na água subterrânea do Hotel Recanto das oninhas.....	130
FIGURA 77 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses na água subterrânea da Pousada Portal da Cor.....	130
FIGURA 78 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses na água subterrânea da Fonte Domingas Dias.....	131
FIGURA 79 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Junho na água subterrânea da Praia da Maranduba.....	131

FIGURA 80 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Agosto na água subterrânea do Camping Damásio.....	132
FIGURA 81 - Distribuição das concentrações de nutrientes em função da salinidade observada nas amostras de água dos rios.....	132
FIGURA 82 - Distribuição das concentrações de nutrientes em função da salinidade observada nas amostras de água subterrânea.....	133
FIGURA 83 - Distribuição das concentrações de nitrito em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água de superfície.....	133
FIGURA 84 - Distribuição das concentrações de nitrato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água de superfície.....	134
FIGURA 85 - Distribuição das concentrações de fosfato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água de superfície.....	134
FIGURA 86 - Distribuição das concentrações de silicato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água de superfície.....	135
FIGURA 87 - Distribuição das concentrações de nitrito em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água subterrânea.....	135
FIGURA 88 - Distribuição das concentrações de nitrato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água subterrânea.....	136
FIGURA 89 - Distribuição das concentrações de fosfato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água subterrânea.....	136
FIGURA 90 - Distribuição das concentrações de silicato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água subterrânea.....	137

LISTA DE TABELAS

	<u>Página</u>
TABELA 1 - Propriedades físico-químicas do elemento químico bário.....	27
TABELA 2 - Compostos insolúveis de rádio (Kirby e Murrell, 1964).....	40
TABELA 3 - Formação de complexos de rádio com alguns agentes complexantes (Kirby e Murrell, 1964).....	41
TABELA 4 - Concentrações de ^{226}Ra em rochas (Williams e Kirchmann, 1990).....	43
TABELA 5 - 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.....	49
TABELA 6 - 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 de fluxo gasoso Berthold LB 770.....	84
TABELA 7 - Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Abril de 2007.....	85
TABELA 8 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 10/ Abril/ 2007.....	85
TABELA 9 - Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.....	86
TABELA 10 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 07/ Maio / 2007.....	86
TABELA 11 - Localização das amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.....	87
TABELA 12 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra de meias-vidas longas, as respectivas razões de atividades $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, e Ba dissolvido observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 07/ Maio/ 2007.....	87
TABELA 13 - Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.....	88
TABELA 14 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 17/ Maio/ 2007.....	88
TABELA 15 - Localização das amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.....	89

TABELA 16 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 17/ Maio/ 2007.....	89
TABELA 17 - Localização das amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.....	90
TABELA 18 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 29 /Maio/ 2007.....	90
TABELA 19 - Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Junho de 2007.....	91
TABELA 20 - Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 20/ Junho/ 2007.....	91
TABELA 21 - Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Junho de 2007.....	92
TABELA 22 - 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 observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 27/ Junho/ 2007.....	92
TABELA 23 - Localização da amostra de água subterrânea coletada em Ubatuba em Junho de 2007.....	93
TABELA 24 - 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 observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 27/ Junho/ 2007.....	93
TABELA 25 - Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Julho de 2007.....	94
TABELA 26 - 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 observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 05/ Julho/ 2007.....	94
TABELA 27 - Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Agosto de 2007.....	95
TABELA 28 - 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 observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 08/ Agosto/ 2007.....	95
TABELA 29 - Localização das amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em Agosto de 2007.....	96
TABELA 30 - 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 observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 08/ Agosto/ 2007.....	96
TABELA 31 - Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Agosto de 2007.....	97

TABELA 32 - 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 observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 15/ Agosto/ 2007.....	97
TABELA 33 - Localização da amostra de água subterrânea coletada em Ubatuba em Agosto de 2007.....	98
TABELA 34 - 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 observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 15/ Agosto/ 2007.....	98
TABELA 35 - Amostras de sedimentos coletadas em rios de Ubatuba para análise por espectrometria gama.....	99
TABELA 36 - Resultados das atividades dos radionuclídeos detectados por espectrometria gama nas amostras de sedimentos de rios coletadas em Ubatuba em 07/ Maio/ 2007.....	100
TABELA 37 - Resultados das atividades dos radionuclídeos detectados por espectrometria gama nas amostras de sedimentos de rios coletadas em Ubatuba em 17/ Maio/ 2007.....	100
TABELA 38 - Concentrações dos isótopos de Th e U nas amostras de água de superfície por espectrometria alfa.....	101
TABELA 39 - Concentração dos isótopos de Th e U nas amostras de água subterrânea por espectrometria alfa.....	101
TABELA 40 - Fluxos médios de ^{226}Ra , ^{228}Ra e de Ba das águas de superfície para as enseadas de Ubatuba, São Paulo.....	140

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Introdução e Justificativas

Nas últimas décadas, a distribuição e o comportamento dos isótopos naturais de Ra na água subterrânea têm sido tema de vários estudos conduzidos nas áreas de radioproteção ambiental, radioecologia e aplicações de radioisótopos.

A importância prática destes estudos provém dos riscos à saúde humana associados tanto com a ingestão do Ra, quanto à inalação do ^{222}Rn e seus produtos de decaimento (WHO, 1993). Estes riscos levaram ao estabelecimento de recomendações internacionais pelos organismos de fiscalização e vigilância sanitária quanto às concentrações máximas permissíveis de Ra em águas destinadas ao abastecimento público (atividade total combinada de ^{226}Ra e ^{228}Ra não deve exceder $0,185 \text{ Bq L}^{-1}$ ou $5,5 \text{ pCi L}^{-1}$), além de limites máximos permissíveis para as concentrações de ^{222}Rn e seus produtos de decaimento em residências. A importância científica deriva das aplicações potenciais destes isótopos naturais de Ra como traçadores dos mecanismos de transferência rocha-água e do transporte de vários constituintes em aquíferos.

Geralmente, as razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ na água subterrânea estão relacionadas às razões de atividade Th/ U presentes na rocha hospedeira. Este parâmetro é um indicador das características do aquífero e das reações físicas e químicas que ocorrem no sistema rocha-água.

Em vários compartimentos ambientais, os isótopos naturais de Ra podem ser geoquimicamente separados em função das suas meias-vidas muito distintas (que variam de poucos dias a milhares de anos). Nestes compartimentos, o elemento químico análogo ao Ra é o Ba. Os isótopos naturais de Ra podem ser transferidos para a água subterrânea por vários processos, incluindo o decaimento de radionuclídeos precursores, recuo alfa, por reações de desorção das superfícies do aquífero, dissolução de sólidos do aquífero, troca-iônica e lixiviação.

A disponibilidade de recursos hídricos e a sua qualidade têm 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.

As áreas costeiras, incluindo pequenas ilhas, estão entre as regiões mais intensivamente exploradas em todos os países. Mais de 60 % de toda população mundial vivem nestas regiões (UNESCO, 2004). As áreas costeiras não estão apenas entre as regiões mais densamente povoadas da terra, elas também estão sujeitas ao uso extraordinariamente intensivo de estabelecimentos industriais e comerciais, agricultura, aquicultura e turismo. Esta exploração intensiva tem considerável impacto nas condições hidrológicas das regiões costeiras. Os problemas que surgem dos conflitos entre os diferentes usos da terra e das águas costeiras, a superexploração dos recursos costeiros, a descarga de resíduos e efluentes nestas águas, elevam o risco de uma poluição.

Enquanto as estratégias de gerenciamento de recursos hídricos atuais satisfazem temporariamente as necessidades humanas do ponto de vista econômico, sistemas costeiros onde a descarga de águas subterrâneas ou a intrusão de água do mar ocorrem, tornam-se vulneráveis mesmo com pequenas variações dos níveis de água do mar.

Vários estudos multidisciplinares têm 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. Esses trabalhos têm demonstrado que aproximadamente 80 % da carga de poluição para os oceanos se originam 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.

A descarga de águas subterrâneas (cuja sigla em inglês é “SGD” e significa “Submarine Groundwater Discharge”) tem sido reconhecida como um processo importante para o gerenciamento da qualidade das fontes de água doce e proteção das regiões costeiras. A SGD é uma via difusa do aporte de materiais para a região costeira, ocorrendo de forma dispersa aonde os gradientes hidrológicos possibilitam o transporte vertical da água subterrânea costa afora. Considerando-se que grande parte da SGD ocorre como uma infiltração difusa, a identificação dos sítios de descarga ou a quantificação dos fluxos através da interface sedimento – água são difíceis (Burnett e Dulaiova, 2006).

A descarga de águas subterrâneas é importante para os ciclos biogeoquímicos marinhos de vários elementos químicos e se estiver poluída, pode levar a uma deterioração ambiental das zonas costeiras. Enquanto grande parte dos fluxos de materiais provenientes dos rios são atualmente bem conhecidos, permitindo estimativas relativamente precisas dos fluxos de água doce e das entradas de contaminantes para o oceano, a avaliação dos fluxos de água subterrânea e seus impactos no ambiente marinho costeiro é muito mais difícil, não existindo metodologias simples para estimá-los.

A descarga direta de águas subterrâneas no ambiente marinho costeiro pode ter conseqüências ambientais significantes, pois em muitas regiões, a água subterrânea tem sido contaminada com uma variedade de substâncias como nutrientes, metais, radionuclídeos ou compostos orgânicos.

A maior parte das regiões costeiras está sujeita ao fluxo de águas subterrâneas, bem como das nascentes submarinas ou das infiltrações disseminadas. O transporte de nutrientes para as águas costeiras pode desencadear o florescimento de algas, incluindo algas tóxicas, ocasionando impactos negativos na economia destas áreas (La Roche *et al.*, 1997).

Em escala global, a descarga de águas subterrâneas na região costeira tem sido estimada como um percentual do fluxo total de águas doces. Uma estimativa recente da SGD sugere um valor de cerca de 2.400 km³ (o que equivale a aproximadamente 6 % da descarga dos rios do mundo), sendo cerca de 1.500 km³ por ano oriundo dos continentes e 900 km³ por

ano proveniente de ilhas (UNESCO, 2004). Nascentes não descobertas, infiltrações difusas através dos sedimentos permeáveis do assoalho oceânico podem ainda representar fontes de descarga relevantes. Estas descargas são importantes porque elas carregam além da água doce para a zona costeira, poluentes das fontes antrópicas do continente para o oceano por vias geralmente negligenciadas.

Vários componentes da SGD têm sido identificados na região costeira. Estes componentes incluem: (1) água doce fluindo diretamente de um aquífero para o oceano; (2) misturas de água doce e água salgada circulando por meio de aquíferos superficiais livres; e (3) misturas de água doce – água salgada de aquíferos semi-confinados profundos. Estes componentes podem se misturar e reagir antes da entrada no oceano. Para que se possa conhecer o fluxo total de SGD para a região costeira e as frações deste fluxo atribuídas a cada um desses três componentes, uma das metodologias utilizadas é a aplicação de traçadores químicos e radionuclídeos.

Moore (1999) descreveu a aplicação de vários radionuclídeos naturais como traçadores da descarga de águas subterrâneas na região costeira. Estes trabalhos evidenciaram que os quatro isótopos de rádio que ocorrem naturalmente constituem uma ferramenta valiosa para se quantificar os fluxos da SGD e indicar a origem destas fontes. A estratégia para a utilização dos isótopos de rádio nos estudos da SGD está baseada no fato de que o rádio encontra-se fortemente adsorvido ao material particulado na água doce e dissolvido na água salgada. Deste modo, o rádio é especialmente útil para estudos da SGD onde a mistura de águas doces e águas salgadas ocorre sob a superfície. Os isótopos de meias-vidas curtas, ^{223}Ra (meia-vida de 11,4 dias) e ^{224}Ra (meia-vida de 3,66 dias), são continuamente regenerados do decaimento de seu respectivo isótopo de Th precursor, que está adsorvido na superfície dos sedimentos, materiais particulados ou nos sólidos dos aquíferos. Assim, os isótopos de Th fornecem continuamente para a água salgada os isótopos de Ra de meias-vidas curtas. Entretanto, os isótopos de meias-vidas longas, ^{226}Ra (meia-vida de 1.600 anos) e ^{228}Ra (meia-vida de 5,75 anos), requerem tempo considerável para sua regeneração. As diferenças nas taxas de produção destes radionuclídeos conduzem a diferenças nos fluxos de cada um destes isótopos para o ambiente marinho costeiro. Os isótopos de Ra, ^{223}Ra e ^{224}Ra , têm uma aplicação restrita

como traçadores do tempo de mistura de águas próximas da costa. Os gradientes dos isótopos de Ra de meias-vidas longas costa afora, ^{226}Ra e ^{228}Ra , podem ser combinados com as taxas de troca dos isótopos de meias-vidas curtas, fornecendo uma estimativa dos fluxos de Ra para o oceano. Estes fluxos devem ser balanceados pelas entradas destes elementos dos rios, sedimentos, SGD, ou outras fontes.

1.2 Comportamento geoquímico dos isótopos de rádio no ambiente costeiro

O estudo dos isótopos de rádio na água do mar tem despertado grande interesse na área de geoquímica marinha. Em particular, eles são utilizados para avaliar as taxas de descarga de água subterrânea no ambiente costeiro (Charette *et al.*, 2001; Krest *et al.*, 2000; Windom *et al.*, 2006).

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

O ^{226}Ra e o ^{228}Ra são fornecidos para o oceano pela difusão dos sedimentos marinhos de fundo e dos sedimentos da plataforma continental após serem produzidos pelo ^{230}Th e pelo ^{232}Th , respectivamente.

As diferenças no comportamento químico do Ra em sistemas fluviais em relação a água do mar 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 demonstram que as concentrações deste isótopo no estuário são superiores às aquelas observadas nos rios e no oceano (Li *et al.*, 1977).

Li *et al.* (1977) 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 ao fato dos isótopos de Th encontrarem-se fortemente ligados aos sedimentos, eles

forneem para a água continuamente os isótopos de meias-vidas curtas, ^{223}Ra e ^{224}Ra , que são regenerados em escala de poucos dias.

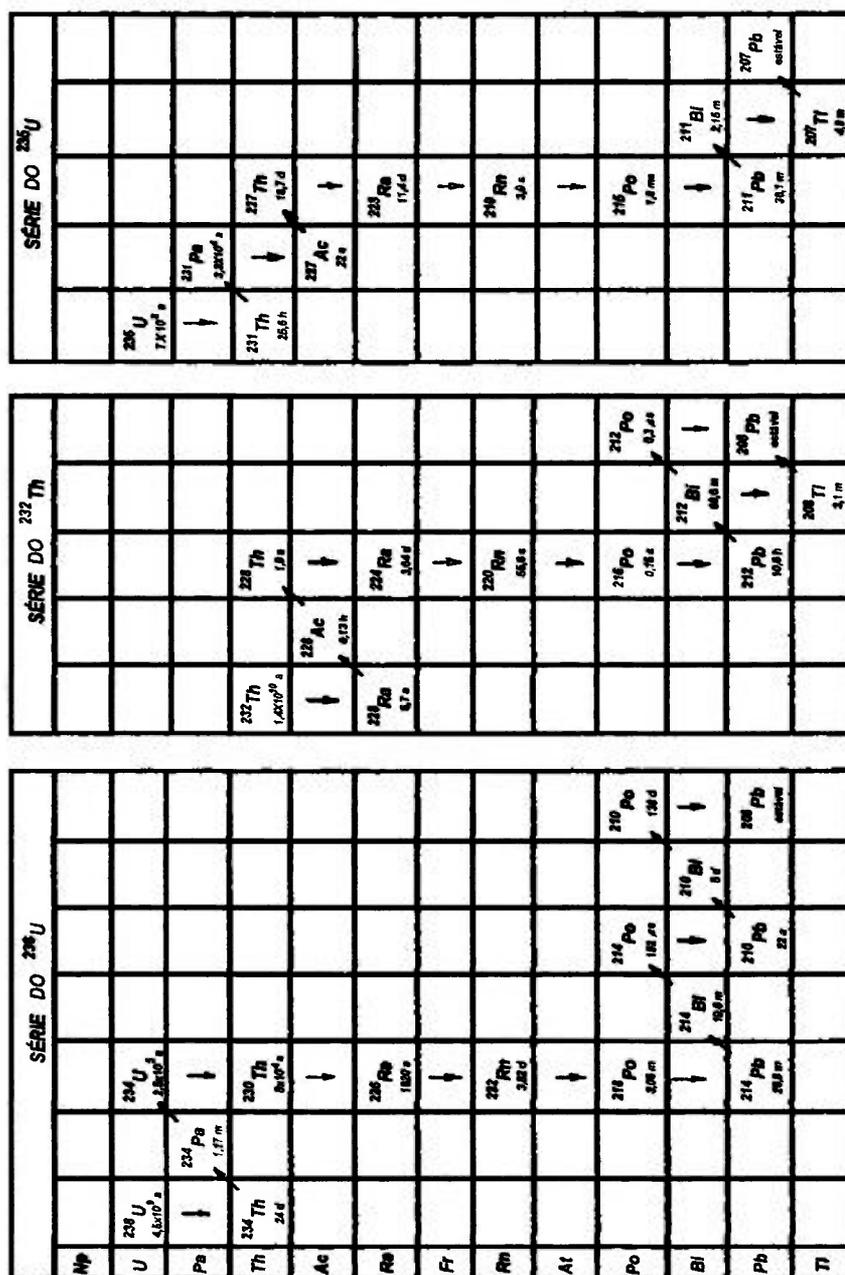


FIGURA 1 – Esquema de decaimento radioativo das séries do ^{235}U , ^{232}Th e ^{238}U .

Deste modo, a mistura de 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 às águas costeiras, os dois isótopos de rádio de meias-vidas longas, ^{226}Ra e ^{228}Ra , são traçadores conservativos. O decaimento do ^{228}Ra ($\lambda = 0,12 \text{ anos}^{-1}$) 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 incluída no erro associado à medida. Assim como para ^{228}Ra , nenhum decréscimo de atividade significativo irá ocorrer para ^{226}Ra ($\lambda = 4,33 \times 10^{-4} \text{ anos}^{-1}$).

As 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 (^{224}Ra) à 11,4 dias (^{223}Ra), e de 5,7 anos (^{228}Ra) a 1.600 anos (^{226}Ra), 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 Comportamento geoquímico e transporte do bário em ambientes aquáticos

O bário é um elemento relativamente abundante encontrado combinado com outros elementos no solo, rochas e minerais. É o sétimo elemento em abundância entre os elementos menores e o décimo sexto entre os elementos não gasosos na crosta terrestre (Schroeder, 1970), constituindo aproximadamente 0,04 % da crosta terrestre (Reeves, 1979). A

abundância terrestre do bário tem sido estimada em 250 g ton^{-1} e sua ocorrência na água do mar é $6 \times 10^{-3} \text{ g ton}^{-1}$ (Considine, 1976).

O bário pode ser transportado dos aquíferos para a água subterrânea por lixiviação e erosão das rochas sedimentares. As concentrações de bário presentes na água subterrânea são muitas vezes relatadas pela dureza da água, uma vez que o bário está sempre presente na água subterrânea associado ao cálcio.

Em regiões costeiras, o bário presente nas águas superficiais é transportado para o oceano, aonde se combina com os íons sulfato presentes na água do mar para formar o sulfato de bário. O bário geralmente encontra-se em equilíbrio no oceano, ou seja, a quantidade de Ba proveniente dos rios é balanceada pela quantidade que se encontra nos sedimentos de fundo (Wolgemuth e Brocker, 1970).

O bário solúvel e o bário agregado às partículas em suspensão podem ser transportados nos rios por grandes distâncias, dependendo do fluxo destes rios e das taxas de sedimentação. Na ausência de qualquer mecanismo possível de remoção, o tempo de residência do bário em sistemas aquáticos deve ser de algumas centenas de anos. Cartwright *et al.* (1978) estudaram a solubilidade do bário e mostraram que para muitas amostras, a concentração do íon bário é controlada pela quantidade do íon sulfato na água.

A menos que seja removido por precipitação, troca com o solo ou outros processos, o bário presente nas águas superficiais chegará ao oceano. Quando as fontes de água doce descarregam na água salgada, o bário e os íons sulfato presentes nela formam sulfato de bário (BaSO_4). Devido à concentração relativamente alta de sulfato presente nos oceanos, apenas uma quantidade estimada de $6 \times 10^{-3} \%$ do bário total trazido pelas fontes de água doce permanece em solução (Chow *et al.*, 1978). Esta estimativa é suportada pela evidência que os sedimentos de recifes longe da costa apresentam concentrações de bário menores do que aqueles próximos da costa.

Na sua entrada no oceano, o bário é transportado para o fundo pelos processos físicos de mistura. Ele é exaurido das camadas superiores do oceano pela incorporação ao material biológico que se afunda em direção ao assoalho oceânico. A alta concentração de bário nas águas profundas em relação à água de superfície provavelmente reflete a deposição do bário ligado ao material particulado e a sua liberação subsequente para águas profundas quando as partículas são destruídas no trânsito para o assoalho oceânico.

O comportamento do bário em águas estuarinas é dominado por sua liberação das fases particuladas em baixas e médias salinidades, muito similar ao Ra (Coffey *et al.*, 1997; Edmond *et al.*, 1978; Guay e Falkner, 1998; Hanor e Chan, 1979; Li e Chan, 1979; Shaw *et al.*, 1998). O volume liberado é atribuído à troca-iônica entre cátions maiores da água salgada e o Ba trazido dos materiais particulados em suspensão fluviais. Os processos de remoção incluem co-precipitação com as fases Fe e Mn e absorção durante o florescimento do fitoplâncton no estuário (Coffey *et al.*, 1997; Stechker e Kogut, 1999). Os sedimentos de estuários e de pântanos salinos podem ser uma fonte adicional de Ba por meio da remineralização das fases particuladas (Coffey *et al.*, 1997). Outra grande fonte de Ba para as águas estuarinas de alta salinidade ocorre por meio da troca de águas subterrâneas ricas em Ba com as de baixa concentração deste elemento com o prisma de maré (Charette e Sholkovitz, 2006; Moore *et al.*, 1995; Shaw *et al.*, 1998; Windom e Niencheski, 2003).

1.4 Relação Ra e Ba em ambientes marinhos

O ^{226}Ra é produzido nos sedimentos pelo decaimento do ^{230}Th e, subsequentemente, difunde-se através da interface de fundo para a coluna de água doce. Entretanto, há duas questões que precisam ser levadas em consideração na aplicação de ^{226}Ra como um traçador. Em primeiro lugar, a função-fonte deve variar dependendo da composição do sedimento e da taxa de sedimentação. Além disso, uma vez que existe um outro isótopo radioativo de meia-vida longa de Ra, não é possível identificar diretamente quaisquer outros processos que possam ser importantes na determinação de sua distribuição na coluna d'água além do decaimento radioativo. A fim de elucidar a distribuição de Ra no ambiente marinho, utiliza-se o Ba, um elemento químico análogo que participa no ciclo geoquímico do Ra com pouca, ou nenhuma fracionamento relativa.

Estudos anteriores tentaram estabelecer as sistemáticas da distribuição do Ba em relação ao Ra na coluna d'água e no plâncton (Turekian e Johnson, 1967). Contudo, apenas com o desenvolvimento e refinamento de técnicas analíticas, estudos mais detalhados tornaram-se possíveis (Broecker e Cromwellm, 1967; Bacon e Edmond, 1972).

As primeiras medidas das concentrações de Ra e Ba em amostras de água provenientes de um mesmo perfil hidrográfico mostraram uma correlação linear entre os dois elementos (Li *et al.*, 1973). Trabalhos subsequentes realizados em outros laboratórios mostraram que esta linearidade ocorre na Corrente do Círculo Polar e no Pacífico Sul (Chung, 1974). Em águas profundas do Pacífico Norte, entretanto, há um grande excesso de Ra relativo ao Ba, indicando uma considerável entrada de radioisótopos por difusão dos sedimentos locais. Contudo, vários trabalhos têm sido realizados para se interpretar o sistema Ra-Ba rigorosamente em termos de efeitos primários, cíclicos e de decaimento radioativo.

1.5 Isótopos naturais de rádio em sedimentos estuarinos

Nas rochas e nos minerais da litosfera existe equilíbrio radioativo nas séries de decaimento do urânio e do tório. Os elementos radioativos entram nos mares e oceanos vindos dos continentes por meio das águas fluviais, enquanto quantidades pequenas são fornecidas pelos sedimentos de fundo, poeira atmosférica (aerossóis) e precipitação.

A concentração de material particulado em suspensão é um dos fatores principais que diferenciam sistemas de dispersão em grandes e pequenos. Sistemas de pequenos rios geralmente possuem concentração de sedimentos em águas superficiais da ordem de dezenas de mg L^{-1} ; entretanto, grandes rios possuem concentrações de sedimentos suspensos da ordem de centenas de mg L^{-1} .

A assinatura isotópica do rádio dessorvido é uma função da composição dos sedimentos e de sua origem (Elsinger e Moore, 1983). Os sedimentos fluviais expostos à água salgada dessorvem atividades de ^{226}Ra , ^{223}Ra , ^{228}Ra e ^{224}Ra em proporção às atividades de seus isótopos precursores (^{230}Th , ^{227}Th , ^{232}Th e ^{228}Th , respectivamente) presentes nos sedimentos. As atividades dos isótopos de Ra dessorvidos dos sedimentos estuarinos em suspensão

dependem do tempo, uma vez que os sedimentos fornecem continuamente estes radioisótopos. Os sedimentos que liberarem ^{226}Ra precisam de centenas de anos para regenerarem atividades significantes deste isótopo, mas as atividades de ^{224}Ra , por sua vez, são regeneradas em poucos dias. Deste modo, os estudos dos isótopos de rádio em estuários fornecem uma estimativa direta da quantidade de sedimentos em contato com as águas superficiais e do tempo em que os sedimentos foram armazenados no sistema.

Key *et al.* (1985) observaram que a atividade de ^{226}Ra no estuário do Rio Amazonas excedeu muito a que deveria ser fornecida pela simples dessorção dos sedimentos fluviais. Eles identificaram as funções-fonte para ^{226}Ra e ^{228}Ra em quatro componentes: (1) Ra dissolvido nas águas; (2) Ra proveniente do material particulado em suspensão; (3) Ra dissolvido no oceano; e (4) Ra proveniente dos sedimentos da plataforma. Das medidas da distribuição dos isótopos de rádio nos vários componentes, concluiu-se que a maior parte do ^{226}Ra em excesso foi fornecida pela dessorção dos sedimentos fluviais, mas no caso do ^{228}Ra em excesso, observou-se que foi liberado por difusão dos sedimentos depositados na plataforma. Esta observação requer que os sedimentos da plataforma mantenham contato com a água superficial por um período de muitos anos após serem depositados, assim o ^{228}Ra novo pode ser regenerado do decaimento de seu precursor de meia-vida longa, ^{232}Th . Como estes sedimentos recentemente depositados misturam-se com águas superficiais, eles liberam os isótopos de rádio que são regenerados pelo decaimento do tório. Uma grande fração do fundo do Rio Amazonas é coberta por uma camada mista superficial na qual os sedimentos encontram-se a uma profundidade de um metro ou mais, depositados em uma escala de tempo de poucos anos (Kuehl *et al.*, 1986). Esta camada é uma fonte de ^{228}Ra regenerado para a água doce, acompanhado de uma pequena fração de ^{226}Ra .

A regeneração da atividade de ^{224}Ra em sedimentos, como mencionado anteriormente, ocorre em uma escala de tempo de dias. A mistura freqüente de poucos centímetros superiores de sedimentos fornece então, uma fonte eficaz de ^{224}Ra , acompanhada de uma pequena fração de ^{228}Ra e/ou ^{226}Ra . O ^{224}Ra produzido na plataforma pode ser utilizado para a identificação da água estuarina no oceano; e quando a atividade inicial deste elemento no estuário pode ser determinada, quaisquer alterações nas atividades de ^{224}Ra medidas em águas costeiras podem

fornecer informações a respeito do tempo decorrido desde que a água deixou o estuário (idade da massa d'água ou tempo de residência).

1.6 Comportamento dos isótopos de Ra em rios

As reações geoquímicas que ocorrem em águas estuarinas podem afetar significativamente o fluxo fluvial de nutrientes, elementos menores e elementos traço para o oceano. A absorção biológica, as reações de adsorção/dessorção, coagulação, bem como a precipitação de hidróxidos de ferro e ácidos orgânicos de alto peso molecular, podem afetar o fluxo químico para o ambiente marinho (Boyle *et al.*, 1977; DeMaster *et al.*, 1986; Sholkovitz *et al.*, 1978). Muitos estudos que investigam estas reações são conduzidos em estuários de rios pequenos (descarga $< 10^{14}$ L a⁻¹) devido à simplicidade na modelagem do regime hidrológico ou às razões logísticas. Estudos geoquímicos nestes sistemas estuarinos pequenos fornecem dados valiosos das reações químicas que ocorrem durante a mistura das águas fluviais e oceânicas. Entretanto, é importante notar que na realidade, a maior parte do fluxo químico proveniente dos rios chega ao oceano por meio de sistemas grandes de dispersão.

Com uma meia-vida muito curta, o ²²⁴Ra é um traçador ideal para estudos de processos que ocorrem em uma escala de tempo variando de 1-10 dias, tais como trocas rio-estuário, estuário-oceano, e movimentos de massas d' água na plataforma continental.

A mistura entre água fluvial e água salgada em estuário está associada a vários processos químicos, físicos e biológicos. Devido à mistura, as propriedades da água em um estuário são alteradas pelo aumento da força iônica, pH, composição química e pelas reações de floculação, remoção de organismos e adsorção ou dessorção de constituintes, que podem influenciar fortemente o fluxo de espécies químicas para o oceano (Key *et al.*, 1985).

Os isótopos de rádio encontram-se fortemente adsorvidos nas partículas fluviais em suspensão e nos sedimentos dos rios. Como a salinidade aumenta próximo à foz de um estuário, os isótopos de rádio dessorvem do material particulado em suspensão e dos sedimentos. Devido a este fato, em alguns casos as atividades do ²²⁶Ra e do ²²⁸Ra dissolvidas em águas costeiras podem ser maiores do que aquelas observadas em rios e nas camadas

superficiais do oceano (Blanchard e Oakes, 1965; Kaufman *et al.*, 1973; Moore, 1969). Li e Chan (1979) estimaram que a dessorção de ^{226}Ra na zona de mistura estuarina varia de 17 a 43 % do fluxo deste elemento observado na zona costeira.

1.7 Objetivos do presente trabalho

O presente trabalho teve por finalidades determinar os fluxos fluviais de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra e Ba dissolvido em amostras de 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 forneceu informações importantes para o rastreamento das fontes e do comportamento dos isótopos de Ra em seis enseadas monitoradas na região de Ubatuba: Flamengo, Fortaleza, Ubatuba, Mar Virado, Ubatumirim e Picinguaba.

Os resultados obtidos nesse trabalho refinaram 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, foi dada ênfase na determinação das taxas de mistura de massas d'água costeiras e na estimativa da descarga de águas subterrâneas no cenário proposto.

CAPÍTULO 2 - A DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

2.1 Água na zona saturada: aquíferos

Embora toda a água situada abaixo da superfície da Terra seja evidentemente subterrânea, a denominação água subterrânea é atribuída apenas à água que circula na zona saturada, isto é, a zona situada abaixo da superfície freática.

As águas subterrâneas e as águas de superfície não são necessariamente recursos independentes. Em muitos casos, podem existir ligações entre os corpos de água superficiais e os aquíferos.

Denomina-se aquífero uma camada sedimentar sub-superficial, cujos vazios e poros intersticiais se acham completamente saturados de água (Suguio, 2003). Os aquíferos desempenham duas importantes funções: a de armazenamento e a de transmissão. Assim, funcionam tanto como reservatórios quanto como condutores. Os interstícios e poros de um aquífero servem tanto para a acumulação de água como para o seu movimento, funcionando como uma rede de condutos. Na realidade, a água subterrânea encontra-se em constante movimento formando por vezes extensos percursos, desde as zonas de reabastecimento até às de descarga. Contudo, esse movimento é muito lento, de tal maneira que as velocidades podem ser medidas em centímetros ou metros por dia ou, em alguns casos, por ano.

Segundo a geologia da zona saturada, a classificação dos aquíferos pode ser de três tipos:

- Aquíferos porosos: ocorrem em rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados e solos arenosos, decompostos *in situ*. Constituem os mais importantes aquíferos, pelo grande volume de água que armazenam e por sua ocorrência em grandes áreas. Estes aquíferos ocorrem nas bacias sedimentares e em todas as várzeas onde se acumulam sedimentos arenosos. Uma particularidade deste tipo de aquífero é sua porosidade quase sempre homoganeamente distribuída, permitindo que a água flua para qualquer direção, em função tão somente dos diferenciais de pressão hidrostática ali existentes;

- Aqüíferos fraturados ou fissurados: ocorrem em rochas ígneas e metamórficas. A capacidade destas rochas em acumularem água está relacionada à quantidade de fraturas, suas aberturas e intercomunicação;
- Aqüíferos cársticos: são os aqüíferos formados em rochas carbonáticas. Constituem um tipo peculiar de aqüífero fraturado, onde as fraturas, devido à dissolução do carbonato pela água, podem atingir aberturas muito grandes, criando, nestes caso, verdadeiros rios subterrâneos (Disponível em: <<http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/ocorrencia.htm>>. Acesso em 12 dez. 2006.

2.2 A água subterrânea

Pelo fato das águas superficiais serem visíveis, é comum imaginar que os rios, barragens e lagos devam ser as maiores fontes de atendimento das necessidades do homem. Na verdade, um pouco mais de 97 % da água doce disponível na Terra encontra-se no subsolo e, portanto, menos de 3 % da água potável disponível no planeta provém das águas de superfície (Feitosa e Manoel Filho, 1997).

Quase toda a água subterrânea existente na Terra tem origem no ciclo hidrológico, isto é, no sistema pelo qual a natureza faz a água circular do oceano para a atmosfera e daí para os continentes, de onde retorna, por vias superficiais e subterrâneas ao oceano (FIG. 2). Este ciclo é governado, no solo e subsolo, pela ação da gravidade, bem como pelo tipo e densidade da cobertura vegetal e na atmosfera e superfícies líquidas (rios, lagos, mares e oceanos), pelos elementos e fatores climáticos, como por exemplo, a temperatura do ar, ventos, umidade relativa do ar, insolação, que são os responsáveis pelos processos de circulação da água dos oceanos para a atmosfera, em uma dada latitude terrestre.

A água pura não existe na natureza, porque pela sua definição teórica como combinação química de oxigênio e hidrogênio, só se encontra em laboratórios avançados, necessitando de sofisticadas técnicas para a sua preparação e conservação.



FIGURA 2 - Representação do ciclo hidrológico.

Sem dúvida nenhuma, a água é o solvente mais abundante, sendo capaz de incorporar grandes quantidades de substâncias ao entrar em contato com os minerais constituintes dos solos e rochas, nos quais circula.

A água é uma substância quimicamente muito ativa, que tem grande facilidade de dissolver e reagir com outras substâncias orgânicas e inorgânicas. As substâncias dissolvidas podem estar sob a forma molecular ou iônica, porém, nas águas subterrâneas, esta última é predominante.

A água subterrânea, ao lixiviar os solos e as rochas, enriquece-se em sais minerais em solução, provenientes da dissolução dos seus minerais. Estas reações são favorecidas pelas

baixas velocidades de circulação das águas subterrâneas, maiores pressões e temperaturas a que estão submetidas e facilidades de dissolver CO_2 ao percolar o solo não saturado. Por estas razões, as águas subterrâneas têm concentrações de sais superiores às das águas continentais superficiais em geral.

No ciclo hidrológico, a água subterrânea é um dos componentes. O vapor d'água proveniente da evaporação e evapotranspiração precipita-se em forma de chuva, podendo uma parte escoar ou evaporar e outra parte infiltrar-se. Do total infiltrado, um certo percentual fica retido na camada superior do solo e o restante percola em direção a camadas inferiores para alimentar os aquíferos.

2.2.1 Definição e importância da descarga de águas subterrâneas no ambiente costeiro

Como foi mencionado no capítulo introdutório, a SGD tem sido reconhecida como uma via importante de entrada de nutrientes e poluentes para o mar.

A SGD pode ser o principal componente de água doce para a zona costeira em áreas onde o escoamento superficial é pequeno ou variável. A descarga de água doce através do assoalho oceânico pode ser considerada um desperdício, especialmente em regiões áridas. Nestas áreas, a detecção da SGD pode indicar fontes alternativas de água doce para usos diversos.

A água subterrânea encontrada em aquíferos costeiros não é estática. Ela está constantemente em movimento e deságua no mar em resposta à infiltração da água das chuvas, ou da recarga das águas de superfície. Esta água eventualmente alcança o oceano, indiretamente através do fluxo fluvial ou diretamente na forma de SGD. O fluxo é guiado pela elevação do aquífero no continente (potencial hidráulico). O potencial hidráulico pode influenciar o movimento da água na parte submersa do aquífero costa afora. O movimento subterrâneo da água em aquíferos costeiros tem duas componentes. Uma é a SGD e a outra é a intrusão de água do mar nos aquíferos costeiros. Quando o potencial hidráulico do continente em direção ao oceano é grande, a SGD pode limitar a intrusão de água salgada nos aquíferos costeiros, e deste modo, sua natureza pode contribuir para a qualidade das reservas de água

potável próximo da costa. A diminuição da SGD causada pelo bombeamento excessivo de aquíferos costeiros, por exemplo, pode aumentar a intrusão de água do mar.

Pelo fato da água subterrânea conter tipicamente altas concentrações de sólidos dissolvidos quando comparada com a maior parte das águas superficiais terrestres, a SGD muitas vezes contribui para o fluxo de constituintes dissolvidos observados na região costeira. A maioria dos elementos químicos é transportada do continente para a zona costeira passando por uma “faixa quimicamente reativa” onde a mudança de parâmetros como a salinidade pode aumentar a dissolução de vários constituintes normalmente ligados/adsorvidos aos materiais particulados em suspensão ou sólidos do aquífero. A maior parte das reações biogeoquímicas que afetam os estoques de carbono, nitrogênio e fósforo, ocorrem na região costeira aonde a SGD é tipicamente mais importante.

Definimos 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 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.

Alguns dos problemas ambientais mais sérios que impactam sistemas costeiros surgem onde a SGD está carregando poluentes e nutrientes, especialmente nitrogênio, do continente para águas costeiras de circulação restrita. A entrada de poluentes via SGD tem sido a causa de eutrofização de pequenas lagoas costeiras. Além disso, devido às diferenças nas densidades o componente doce da SGD pode influenciar a recirculação da água salgada, afetando a qualidade da água costeira e o fornecimento de nutrientes para os habitats bentônicos existentes nesta região.

Os principais efeitos ambientais resultantes da SGD são o aumento do fornecimento dos constituintes dissolvidos para a zona costeira, e a redução da salinidade das águas, que podem acarretar ocorrência do florescimento de algas em algumas áreas. Em outras regiões, as infiltrações de baixa salinidade podem gerar a formação de habitats localizados no assoalho

oceânico, especialmente para os estoques de peixes bentônicos. A SGD também pode ocasionar mudanças na morfologia ou substratos que servem como micro-habitats. As infiltrações de grandes proporções podem desestabilizar sedimentos no assoalho oceânico ou na linha de costa. Quando a SGD flui através dos sedimentos com alto teor de orgânicos pode acelerar a liberação de metano na sua superfície. Este processo contribui para a formação de gases do efeito estufa, causando aquecimento global.

A composição química da SGD é tipicamente modificada durante sua percolação por meio do aquífero e dos sedimentos. Os fluxos de nutrientes, radioisótopos, de elementos-traço e elementos menores da água, podem assumir assinaturas distintas mesmo na ausência de contaminação antropogênica reconhecível. Como as águas costeiras são freqüentemente contaminadas com detritos, fertilizantes, substâncias patogênicas, pesticidas e resíduos industriais, a SGD pode ser uma via para a difusão da poluição no oceano. As entradas de contaminantes e seus impactos potenciais na ecologia costeira são as razões-chave que levam aos gestores ambientais a considerarem a SGD no planejamento costeiro.

2.2.2 Características da descarga de águas subterrâneas

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.3). 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.

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.

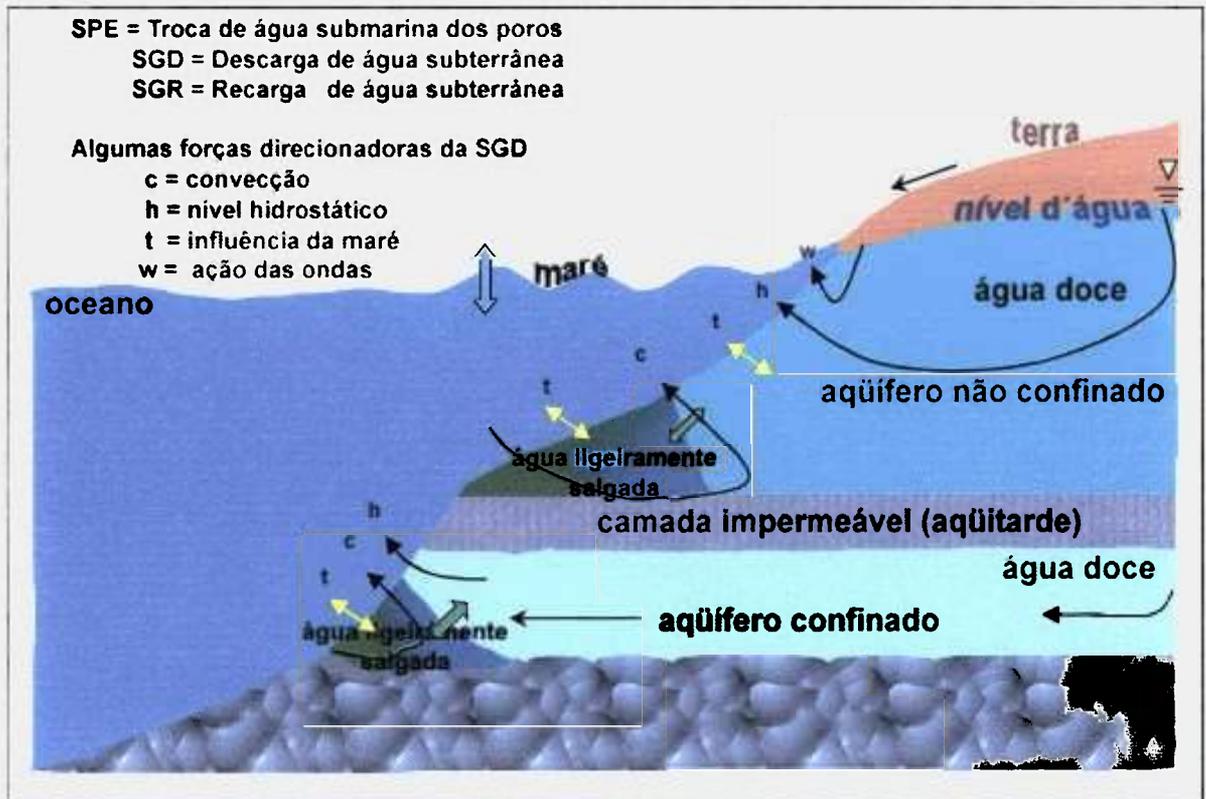


FIGURA 3 – Diagrama ilustrando a troca de fluidos (sem escala) dos processos associados com a recarga e descarga de fontes subterrâneas para a região costeira. As setas indicam o movimento dos fluidos.

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.

2.2.3 Histórico

Embora não tão evidente quanto à descarga dos rios, a água subterrânea dos continentes também descarrega diretamente no oceano, sempre que um aquífero costeiro estiver conectado com o fundo do 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, 1996). 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 (1980), Valiela e D'Elia (D'Elia *et al.*, 1981; Valiela *et al.*, 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 (cuja sigla em inglês é “SCOR”, que significa Scientific Committee on Oceanic Research) 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 de fluido percolando através de sedimentos permeáveis para os ciclos biogeoquímicos locais e globais e a sua influência em ambientes circunvizinhos (Broudraux *et al.*, 2001).

O conhecimento histórico a respeito da descarga de águas subterrâneas no mar existe há vários séculos. De acordo com Kohout (UNESCO, 2004), 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 da água doce. Outros relatos históricos versam sobre vendedores da 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 1, século I d.C.).

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.

2.2.4 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, 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 o ^{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, chuva, 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 - BÁRIO COMO INDICADOR DA ENTRADA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM SISTEMAS MARINHOS

Neste capítulo serão apresentadas as principais propriedades físico-químicas do elemento bário e fornecerá informações sobre os processos biogeoquímicos que controlam o ciclo deste elemento em estuários subterrâneos, e conseqüentemente seu fluxo para o oceano via SGD. Será abordada também neste capítulo, a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), técnica utilizada neste trabalho para a determinação das concentrações de Ba dissolvido nas amostras de água subterrânea e água de superfície.

A avaliação da magnitude e dos mecanismos de entradas de Ba na região costeira é de grande importância para a compreensão do ciclo geoquímico do Ba no oceano. A maior parte dos estudos do Ba nos ambientes costeiros enfocam entradas fluviais deste elemento. Estes estudos incluem os componentes associados às fases dissolvidas e particuladas devido à importância da adsorção reversível do Ba em fases particuladas (Carroll *et al.*, 1993; Coffey *et al.*, 1997; Li e Chan, 1979;). A exposição das partículas fluviais na água com o aumento do gradiente de salinidade, ocasiona dessorção de Ba, contribuindo para a quantidade que entra na região costeira na forma dissolvida. Em geral uma fração significativa do Ba fluvial é adsorvido nas partículas previamente expostas às águas salinas no estuário. A liberação subsequente deste bário contribui para a fração do Ba dissolvido, que chega ao oceano costeiro através dos rios. Entretanto, em alguns casos, esta fonte não contribui para os enriquecimentos observados de Ba (Coffey *et al.*, 1997; Moore, 1997).

Os processos que controlam os ciclos geoquímicos de Ba estão recebendo cada vez mais interesse devido à sua aplicação como um traçador da paleo-circulação e paleoprodutividade oceânica. Estudos da correlação Ba/C_{org} na coluna d'água e nos sedimentos reforçam a aplicação de Ba como um traçador de paleoprodutividade (Bishop, 1988; Dymond *et al.*, 1992). Estas aplicações do Ba como traçador dependem do comportamento previsível de suas entradas e da sua deposição ao longo de tempo.

Os sólidos dos aquíferos desempenham o papel de reservas de Ba que podem ser liberadas para a região costeira. Da mesma forma que os sedimentos estuarinos, os sólidos dos aquíferos adsorvem Ba das águas subterrâneas. Em contraste com as partículas geradas pelo rio, esta reserva está apenas disponível quando a intrusão de água salgada expõe o aquífero a águas salinas. Isto sugere uma entrada periódica de Ba para os oceanos, que é muitas vezes desprezada no balanço de massas (Shaw *et al.*, 1995).

Estudos publicados por Moore (1996) e Rama e Moore (1996) indicam que a água subterrânea é a maior fonte de ^{226}Ra para o oceano costeiro. A intrusão de água salgada nos aquíferos resulta na dessorção de ^{226}Ra dos sólidos, em um mecanismo similar ao encontrado em estuários. O mecanismo de liberação do Ba do sedimento no ambiente estuarino é similar ao do Ra (Li e Chan, 1979). Deste modo, espera-se um processo análogo para as águas subterrâneas. Portanto, os aquíferos costeiros podem ser reservas controladas de entrada de Ba para a região costeira.

3.1 O elemento químico bário

O bário é o elemento de número atômico 56. Na tabela periódica, pertence ao grupo 2 e ao sexto período e constitui um dos metais alcalinos terrosos.

Vinte e cinco isótopos de bário foram identificados (CRC, 1988). Há sete isótopos estáveis ocorrendo naturalmente com números de massa variando de 130 a 138, sendo o ^{138}Ba , o mais abundante (Lederer *et al.*, 1967). Os demais são isótopos instáveis com meias-vidas variando de 12,8 dias para o ^{140}Ba e 12 segundos para o ^{143}Ba (CRC, 1988). Dois destes isótopos, ^{131}Ba (meia-vida de 11,7 dias) e ^{139}Ba (meia-vida de 1,396 horas), são utilizados em pesquisas como traçadores radioativos.

O bário é um metal macio, branco-amarelado e fortemente eletropositivo. Ele se combina com amônia, água, oxigênio, hidrogênio, halogênios e enxofre provocando liberação de energia nestas reações. O bário também reage fortemente com metais para formar ligas metálicas. Na natureza, o bário ocorre apenas em um estado combinado. Suas principais formas minerais existentes são a barita (BaSO_4) e a viterita (BaCO_3). O bário está presente em

pequenas quantidades nas rochas ígneas, feldspatos e micas. Ele pode ser encontrado como um componente natural de combustíveis fósseis e está presente no ar, água e solo.

Certos compostos de bário, tais como, acetato, nitrato e cloreto, são relativamente solúveis em água. Entretanto, fluoreto, carbonato, oxalato, cromato, fosfato e sais de sulfato têm muito pouca solubilidade. Com exceção do sulfato de bário, a solubilidade destes sais aumenta com o decréscimo do pH.

3.1.1 Propriedades físico-químicas do bário

O bário é um elemento relativamente volátil. Em pó é pirofórico e muito perigoso para manuseio em presença de ar ou outros gases oxidantes. Como pode ser esperado, por seu alto potencial eletrolítico (-2,912 V), o bário é extremamente reativo e a liberação de energia de formação de seus compostos é muito alta. Por isso, o bário não ocorre na natureza em estado elementar, mas ocorre como um cátion bivalente, Ba^{2+} , em combinação com outros elementos. O bário reage com nitrogênio e hidrogênio a altas temperaturas para formar nitritos e hidretos e reage vigorosamente com água deslocando hidrogênio para formar o hidróxido. O tratamento de hidróxido de bário com peróxido de hidrogênio a baixas temperaturas forma peróxido de bário, que pode também ser formado pela combinação direta de oxigênio com óxido de bário. O bário exibe pouca tendência a formar complexos, ataca a maior parte dos metais com a formação de ligas, sendo o ferro o mais resistente a esta formação.

3.1.2 Propriedades químicas e físicas dos compostos de bário

Os compostos de bário mostram relações muito próximas com os compostos de cálcio e estrôncio que são também metais alcalinos terrosos. Cloreto, nitrato e acetato de bário são totalmente solúveis. Entretanto, os sais fosfato, sulfato, fluoreto, cromato, oxalato, carbonato e arsenato são muito pouco solúveis. Estes sais se dissolvem parcialmente em ácido carbônico e completamente em ácidos nítrico e clorídrico. Para dissolver o sal sulfato de bário, deve-se utilizar ácido sulfúrico concentrado.

Em solução aquosa, o íon bário pode se combinar com agentes quelantes orgânicos. Devido à sua similaridade com o cálcio em suas propriedades químicas e por estar abaixo do

cálcio na tabela periódica, o bário interage com caminhos bioquímicos envolvendo o íon-ligante cálcio pela competição por sítios ligantes de quelação (Sillen e Martell, 1964). O bário pode também se ligar com ligantes orgânicos para formar complexos biológicos.

TABELA 1 – Propriedades físico-químicas do elemento químico bário.

Item	Propriedade
Número atômico	56
Massa atômica relativa	137,34
Estado físico	Metal sólido
Cor	Branco amarelado
Ponto de fusão	725° C
Ponto de ebulição	1640° C
Solubilidade em água	Reage com liberação de H ₂
Solubilidade em álcool	Solúvel (decompõem-se)
Solubilidade em benzeno	Insolúvel
Densidade relativa (a 20° C)	3,51
Extremamente reativo com a maior parte dos ácidos	Água, amônia, halogênios, oxigênio
Potencial eletrolítico (E ⁰ (aq)Ba ²⁺ /Ba) (a 25° C, 1 atm)	- 2.912 volts
Eletronegatividade	1,02
Teste de coloração de chama	Verde

3.2 O bário no meio ambiente

3.2.1 Solo

O bário está presente no solo naturalmente em decorrência de seus processos de formação, que inclui a decomposição de rochas-mãe por erosão. Quando os minerais solúveis contendo bário são erodidos e entram em contato com soluções contendo sulfato, o sulfato de bário é depositado em falhas geológicas. Se houver sulfato insuficiente para se combinar com o bário, o material do solo formado será parcialmente saturado com bário. O bário repõe outros cátions nas partículas do solo por troca-iônica.

Os sais de bário são predominantemente adsorvidos em minerais argilosos. Não se espera mobilidade do Ba no solo, devido à formação de sais insolúveis em água e, sua inabilidade para formar complexos solúveis com materiais húmicos e fúlvicos. Sob condições ácidas, alguns dos compostos de bário, insolúveis em água, podem se tornar solúveis e mover-se para a água subterrânea (EPA, 1984).

As concentrações de Ba nos solos variam de 100 a 3000 mg kg⁻¹, com valores médios de 500 mg kg⁻¹ (Brooks, 1978). Devido a sua abundância nos solos, o bário pode estar presente no ar, em áreas com altos níveis naturais de poeira.

3.2.2 Ar

A investigação da deposição de poeira e partículas suspensas indica que a maior parte destes materiais contém bário. A presença de bário é atribuída principalmente às emissões industriais, especialmente a combustão de carvão e óleo diesel e incineração de rejeitos, podendo também resultar de ascensão da poeira do solo e processos de mineração. O sulfato e o carbonato de bário são as formas de bário mais abundantes presentes no material particulado no ar. Contudo, a presença de outros compostos insolúveis deve ser considerada. O tempo de residência do bário na atmosfera pode ser de vários dias, dependendo do tamanho da partícula. A maior parte destas partículas, no entanto, é muito maior que 10 µm e por isso, retornam para o solo muito rapidamente.

Os níveis de bário no ar não são bem documentados, e em alguns casos, os resultados são contraditórios. Em uma pesquisa realizada nos Estados Unidos, a concentração de bário variou de 0,0015 a 0,95 µg m⁻³ (EPA, 1984).

3.2.3 Água

A presença de bário na água do mar, de rios e subterrânea é bem documentada. Estas concentrações são extremamente variáveis e dependem de fatores (geologia local, por exemplo) que afetam os aquíferos e qualquer processo de tratamento de água realizado. A concentração de bário em água pode ser relatada pela dureza da água, que é definida como a soma de cátions polivalentes presentes, incluindo os íons de cálcio, magnésio, ferro,

manganês, cobre, bário e zinco (NAS, 1977). Concentrações de bário variando de 7 a 15000 $\mu\text{g L}^{-1}$ podem ser observadas na água doce, enquanto que o valor médio de 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ pode ser encontrado na água do mar (Schroeder *et al.*, 1972).

3.2.3.1 Água potável

Os reservatórios de água municipais dependem da qualidade das águas de superfície e águas subterrâneas. As concentrações de Ba na água potável de cerca de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ podem ser observadas quando o bário está presente principalmente na forma de sais insolúveis (Kojola *et al.*, 1978). As concentrações de bário nos reservatórios de água canadenses variam de 5 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Subramanian e Meranger, 1984), enquanto na Suécia variam de 1 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Reeves, 1986).

3.2.3.2 Águas oceânicas

A concentração de bário na água do mar varia em função de fatores tais como latitude, profundidade e região. Vários estudos mostram que as concentrações de bário no oceano aumentam com a profundidade da coluna d' água (Anderson e Hume, 1968; Bolter *et al.*, 1964; Chow e Goldberg, 1960; Chow e Patterson, 1966; Turekian, 1965). Um estudo realizado no sudoeste do Pacífico por Bacon e Edmond (1972) encontrou concentrações de Ba de cerca de 4,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais e 19,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas profundas. Estudos posteriores desenvolvidos por Chow (1976) e Chow *et al.* (1978) corroboraram com estes valores. A concentração de bário no nordeste do Pacífico varia de 8,5 a 32 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Wolgemuth e Brocker, 1970). Bernat *et al.* (1972) descobriram que os perfis de concentração de bário no nordeste do Oceano Pacífico e Mar Mediterrâneo variam de 5,2 a 25,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 10,6 a 12,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Anderson e Hume (1968) registraram concentrações de Ba no Oceano Atlântico que variam de 0,8 a 37,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ na região equatorial e de 0,04 a 22,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ no Atlântico Norte, com valores médios entre 6,5 e 7,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Nas águas do Oceano Atlântico coletadas na região das Bermudas, foram medidas as concentrações de bário de 15,9 a 19,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Chow e Patterson, 1966).

3.3 Processos biogeoquímicos do bário em estuários subterrâneos

A descarga de águas subterrâneas é uma importante fonte de elementos dissolvidos para o oceano, mas ainda pouco se conhece a respeito das reações químicas que controlam seus fluxos em aquíferos costeiros arenosos.

O fluxo dos elementos da SGD para o ambiente costeiro depende das reações biogeoquímicas que ocorrem na zona de mistura, recentemente denominada “estuário subterrâneo”.

Um estudo realizado na Baía de Waquoit (Massachusetts) por Charette *et al.* (2006), forneceu evidências que as reações biogeoquímicas podem levar a um enriquecimento de Ba em larga escala em estuários subterrâneos. Com o objetivo de aprofundar os conhecimentos, Shaw *et al.* (1998) e Windom e Niencheski (2003), forneceram os outros únicos dados conhecidos do Ba através de gradientes de salinidade em aquíferos costeiros. Em ambos os casos, as concentrações de Ba em águas subterrâneas atingiu 2000 nM em salinidade 12 (Windom e Niencheski, 2003) ou 20 (Shaw *et al.*, 1998). Estes resultados são coincidentes com outros estudos realizados recentemente, sugerindo que a água subterrânea é a maior fonte de Ba para as águas de superfície de estuários e região costeira (Duncan e Shaw, 2003; Moore, 1997).

Existem três hipóteses que explicam o ciclo do Ba de estuários subterrâneos para o oceano via SGD: 1) reações de troca-iônica com a água do mar; 2) o ciclo de redução do Mn; e 3) erosão dos minerais que contém Ba.

O comportamento não-conservativo do Ba dissolvido é uma característica universal e largamente estabelecida em estuários superficiais. A troca-iônica, pela qual os cátions da água do mar substituem Ba da superfície dos minerais suspensos vindos do rio, é identificada como o mecanismo mais importante para a liberação do Ba em estuários superficiais.

Coffey *et al.* (1997) resumem o comportamento do Ba em vários estuários superficiais. Sistemas estuarinos de grandes rios são muitas vezes caracterizados apresentando

concentrações máximas de Ba na região de baixa salinidade (0-6). Por outro lado, estuários de rios pequenos tendem a apresentar concentrações máximas de Ba em uma faixa de alta salinidade (10-15). Coffey *et al.* (1997) argumentaram que o tempo de trânsito de liberação do Ba do material particulado através de um estuário será o fator principal que controla quando as concentrações máximas de Ba são dessorvidas. Coffey *et al.* (1997) também observaram que a dessorção do Ba não ligado ao material em suspensão fluvial ocorre na escala de tempo de minutos a horas em salinidades menores que 2. A distribuição não-conservativa do Ba em estuários superficiais tem sido modelada com sucesso levando-se em consideração as reações de troca-iônica que ocorrem entre a água do mar e o material particulado em suspensão dos rios (Hanor e Chan, 1979).

A principal fonte de Ba dissolvido na zona de mistura de um estuário superficial é atribuída às partículas suspensas fluviais (Coffey *et al.*, 1997). Isto conduz a uma fonte contínua de Ba “novo” recentemente liberado das partículas da água fluvial com salinidades baixas a intermediárias. Enquanto algumas partículas finas podem ser transportadas pela água fluvial e água do mar re-circulada, os estuários subterrâneos não apresentam uma fonte contínua de partículas minerais provenientes de águas doces. O volume de sedimentos na maioria dos aquíferos costeiros é estacionário, e consideravelmente menor que as partículas suspensas que caracterizam rios e estuários superficiais.

Enquanto o Ba e outros elementos alcalino-terrosos (Sr e Ra) não sofrem processos de redução, alguns autores concluíram que as concentrações elevadas de Ba na água intersticial da Baía de Waquoit podem ser originadas em parte pelos ciclos de redução e oxidação do Mn. É conhecido que o Ba e o Ra possuem uma afinidade excepcionalmente forte para óxidos e hidróxidos de Mn (Balistrieri e Murray, 1986; Mishra e Tiwary, 1993; Sugiyama *et al.*, 1992). De fato, as fibras de acrílico impregnadas com MnO₂ são utilizadas quantitativamente para a extração de Ra da água do mar (Moore e Reid, 1976). Os autores sugerem um processo que é muito similar ao ciclo de redução associado do Mn e Ba que De Lange *et al.* (1990) aplicaram para estudar a interface entre a água salgada anóxica e a água do mar óxica na bacia Bannock. A hipótese é de que o bário é reciclado na fronteira óxica/anóxica onde altas concentrações de Ba são mantidas como parte do ciclo de redução do Mn. Neste cenário, o Ba é adsorvido no

MnO₂ formado da oxidação de Mn(II), dissolvido e liberado de volta para a coluna d' água mais profunda nas condições de redução dos óxidos de Mn. Este processo observado na água intersticial e nos sedimentos suporta uma redução no ciclo salino do Ba (Charette *et al.*, 2006).

A redução do Mn direciona o ciclo de Ba, que por sua vez ocorre em um sistema dominado pelo ciclo de redução do Fe, porque a afinidade de Ba para os óxidos de Mn é várias ordens de grandeza maior que a afinidade de Ba para óxidos de Fe (Balistrieri e Murray, 1986; Mishra e Tiwary, 1993; Sugiyama *et al.*, 1992; Tonki *et al.*, 2004).

Estes autores concluíram que as dinâmicas Ba-Mn no estuário subterrâneo da Baía de Waquoit são provavelmente reversíveis sob certas condições. Isto significa que o Ba dissolvido será muito provavelmente co-precipitado durante a oxidação do Mn dissolvido, com a formação dos óxidos e hidróxidos de Mn. Assim, é possível que haja remoção de Ba em zonas de salinidades baixas a médias que poderá ser caracterizada como uma zona de grande enriquecimento de Ba. Coffey *et al.*, (1997) notam que a remoção de Ba ocorre nas zonas de baixa salinidade em vários estuários superficiais, e sugerem sua remoção pela formação de óxidos. Neste cenário, um estuário subterrâneo seria caracterizado por um ciclo de co-precipitação Ba-Mn em região de baixa salinidade que mantém a concentração de Ba (mas ainda altamente enriquecido sobre as superfícies do aquífero), enquanto que em altas salinidades o ciclo de Ba é controlado pela redução dos óxidos e hidróxidos de Mn como descrito anteriormente.

Um terceiro fator que poderia explicar a distribuição do Ba em estuários subterrâneos é a baixa erosão de sólidos dos aquíferos. Em contraste com o estuário superficial, que continuamente recebe Ba por meio do transporte de partículas suspensas, as partículas que constituem um estuário subterrâneo são essencialmente estáticas, embora a contribuição potencial das fases litogênicas e orgânicas coloidais móveis não possam ser ignoradas (Ouyang *et al.*, 1996). Assim, em um cenário aonde o nível do mar e a recarga do aquífero forem relativamente constantes (portanto, um local relativamente constante de zona de mistura água subterrânea-água salgada em escala de tempo decadal), espera-se que a entrada de Ba por dessorção (e outros elementos alcalino-terrosos) seja pequena ou negligenciável. Apenas por

meio da exposição de íon recente de Ba transferível via erosão lenta dos minerais provenientes do aquífero, pode-se manter esta liberação de Ba não-conservativa. Uma vez que o silicato tem se mostrado um bom indicador de erosão mineral em sistemas de águas subterrâneas, uma evidência em favor da hipótese de erosão lenta é a alta concentração de silicato observada no estuário subterrâneo da Baía de Waquoit. Por exemplo, Rogers e Bennet (2004) notaram que microorganismos, direta e indiretamente podem levar à dissolução de silicato, liberando alguns minerais em sistemas de água subterrânea.

Outro aspecto interessante do ciclo de Ba no estuário subterrâneo da Baía de Waquoit é que ele é supersaturado em relação à formação do sulfato de bário (BaSO_4) em aproximadamente todos os locais e profundidades.

A supersaturação do Ba tem sido observada em muitos outros locais em águas subterrâneas costeiras (Duncan e Shaw, 2003; Shaw *et al.*, 1998; Windom e Niencheski, 2003). Os fluxos da água subterrânea relativamente rápidos na Baía de Waquoit (Abraham *et al.*, 2003; Cambareri e Eicher, 1998; Charette *et al.*, 2001;) favorecem a hipótese de que as cinéticas de formação da barita são o maior fator de controle para as concentrações de Ba da Baía de Waquoit. Experimentos laboratoriais da precipitação da barita na deposição de microambientes de plâncton sugerem que o processo ocorre em uma escala de tempo de semanas a vários meses (Ganeshram *et al.*, 2003), significativamente maiores do que o tempo de residência da água subterrânea nos estuários subterrâneos da Baía de Waquoit, que são de dias a semanas.

3.4 Metodologia analítica utilizada na determinação das concentrações de Ba

A metodologia analítica utilizada neste trabalho para a determinação das concentrações de Ba dissolvido nas amostras de água subterrânea e de água de superfície foi espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Como outros métodos de espectrometria de emissão, os métodos de análise com plasma acoplado indutivamente tornam possível determinar vários elementos simultaneamente. Eles diferem de outras técnicas de espectrometria de emissão pela natureza

da fonte de radiação que opera geralmente a uma frequência fixa de 27-60 MHz. O papel de qualquer fonte de emissão é transformar a amostra a ser analisada em um vapor atômico e excitar os elementos constituintes. Os elementos excitados emitem radiação característica que por espectrometria de emissão óptica torna possível realizar análises quantitativas e qualitativas. Sua alta sensibilidade geralmente permite a análise direta de água (Garbarino e Taylor, 1980).

Na prática, a energia de excitação é fornecida por um gás-plasma inerte, mas contínuo, geralmente argônio, por meio de um indutor ou bobina de indução, que é parte de um circuito fino fornecido por uma corrente de alta-frequência. Inserido no indutor está um conjunto de tubos refratários concêntricos chamado de tocha. O gás-plasma é fornecido para a tocha a um fluxo de aproximadamente 10 L min^{-1} .

A amostra é introduzida como um aerossol fino transportado por um fluxo fraco de gás, aproximadamente 1 L min^{-1} . No caso de amostras de água, estas podem ser nebulizadas diretamente por meio de um nebulizador ultrasônico ou pneumático.

O plasma com gás argônio, que é parcialmente ionizado na zona de excitação da descarga, exibe um espectro consistindo de linhas atômicas. Os vários elementos presentes na amostra aerossol emitem espectro atômico e iônico ao mesmo tempo. Análises simultâneas ou seqüenciais podem ser realizadas dependendo do tipo de espectrômetro usado. Medidas de várias linhas espectrais são relativamente independentes do tempo para uma dada amostra onde a taxa de introdução no plasma é uniforme, por exemplo, a intensidade das linhas é uniforme com o tempo.

Quando a solução contém apenas um sal do elemento a ser determinado, os limites de detecção são da ordem de $0,1\text{-}100 \mu\text{g L}^{-1}$ quando utilizada nebulização pneumática, e da ordem de $0,01\text{-}10 \mu\text{g L}^{-1}$ quando utilizada nebulização ultrasônica.

Devido à alta temperatura do plasma (temperatura do gás: 5000 K), são observadas poucas interferências químicas ou efeitos de ânions. Por meio da seleção cuidadosa dos

parâmetros há também pouca interferência de ionização. Por outro lado, podem ocorrer efeitos de nebulização, dessolvatação e volatilização – interferências de atomização. Os últimos mencionados são causados pelo fato de que o corte do espectrômetro é irradiado por diferentes partes do plasma de uma amostra para a próxima, dependendo da ausência ou presença de espécies interferentes. Este tipo de interferência não é muito importante e se torna menor quando o poder de fornecimento do plasma é aumentado. Os problemas mais comuns são as interferências espectrais, que tornam necessário selecionar as linhas de análise dos elementos sendo detectadas cuidadosamente e podem, em alguns casos haver a necessidade de fazer correções para permitir a presença de espécies interferentes.

As curvas de calibração analíticas resultando das fontes de emissão com plasma acoplado a alta frequência são em geral lineares, cobrindo uma grande faixa de concentração, por exemplo, 4 ou 5 ordens de grandeza. Alguns autores defendem a opinião que esta grande faixa de alcance analítico é de particular interesse, pois torna possível determinar elementos a altas e baixas concentrações em uma solução simples. Entretanto, as determinações são mais fáceis de se obter e são mais precisas em soluções diluídas onde os efeitos entre elementos também são diminuídos. Isto pode tornar desejável variar as condições para adequar os alcances das concentrações de vários elementos a serem determinados.

Uma distinção deve ser feita entre a precisão desta fonte e a precisão realizada das análises como um todo. Os espectrômetros de massa são em geral caracterizados por boa estabilidade quando o poder de entrada e as taxas de fluxo de gás são constantes. Entretanto, no decorrer das análises espectrométricas, outros componentes do equipamento podem ser menos precisos, em particular o sistema para introdução da amostra ou o equipamento de medida eletrônica. Atualmente, a introdução da amostra ainda representa o fator limitante em toda a precisão que é da ordem de uma pequena porcentagem para os níveis de concentração média (por exemplo, aproximadamente 200-1000 vezes o limite de detecção).

A exatidão das análises usando ICP depende muito dos elementos a serem determinados, suas faixas de concentração e a presença e concentração de tais espécies que podem causar interferências químicas, de radiação ou outras já mencionadas. Em geral, aceita-

se que a fonte ICP produza alguns dos resultados analíticos mais precisos disponíveis. É também uma das técnicas mais rápidas, conferindo por si mesma introdução automática da amostra.

CAPÍTULO 4 – ESTUDO DE MASSAS D'ÁGUAS COSTEIRAS E DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS UTILIZANDO-SE OS ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO

A interação da água salgada com os aquíferos costeiros produz um sistema subterrâneo complexo que distribui uma quantidade considerável de nutrientes, metais e carbono para as águas costeiras (Moore, 2002).

Uma das formas de avaliação da quantidade de material que entra no oceano por meio dos fluídos subterrâneos é a utilização de traçadores, que se encontram em altas concentrações nesses fluídos quando comparados com a água circundante, e possuem baixa reatividade química no oceano. Os quatro isótopos naturais de rádio satisfazem estes critérios e podem ser utilizados como traçadores naturais de troca de fluídos em regiões costeiras.

Em águas doces, a maior parte do rádio está ligada aos sedimentos e ao material particulado em suspensão presente na coluna d'água, enquanto que na água salgada, a maior parte do rádio está na forma dissolvida. Estas diferenças são devidas ao decréscimo no coeficiente de adsorção do rádio com o aumento da força iônica e, ao decréscimo da quantidade média de sedimentos entre as águas do estuário e oceano. Como a salinidade aumenta e a quantidade de sedimentos diminui, uma grande fração do rádio total estará na água quando comparada com a concentração presente nos sedimentos.

Das medidas realizadas no estuário do Rio Hudson, Li *et al.* (1977) demonstraram que as atividades de ^{226}Ra no estuário são freqüentemente maiores do que as atividades observadas nos rios e no oceano. Eles postularam que a dessorção do rádio ligado à superfície dos sedimentos ocorre quando os sedimentos entram em águas estuarinas de alta força iônica. Medidas experimentais da liberação de rádio dos sedimentos originados dos rios comprovaram que este mecanismo foi importante no fornecimento de rádio para o estuário.

Elsinger e Moore (1980) descobriram que as atividades de ^{226}Ra no Baía Winyah, Carolina do Sul, são consideravelmente maiores durante os períodos de vazão baixa e média do Rio Pee Dee, do que durante o período de grande vazão deste rio. Estes autores postularam

que o aumento do gradiente de salinidade rio acima, durante períodos de baixa descarga, liberava o ^{226}Ra presente nos sedimentos inicialmente depositados na água doce. Este estudo também demonstrou que os sedimentos neste estuário foram aproximadamente 30 % deficientes nas atividades de ^{226}Ra em relação ao ^{230}Th .

A utilidade dos isótopos naturais de Ra como traçadores em sistemas marinhos, depende de suas propriedades químicas, radioquímicas, funções-fonte e ainda, da escala de tempo de interesse. Com meias-vidas variando de 3,7 dias (^{224}Ra) a 1.600 anos (^{226}Ra), os quatro isótopos naturais de Ra são de grande aplicabilidade no estudo de massas d'água e da descarga de águas subterrâneas na região costeira. Este estudo contempla as entradas de Ra dissolvidas via água subterrânea e dos rios, representando os processos físicos que controlam os fluxos de outros constituintes dissolvidos na água do mar na região de interesse.

4.1 O elemento químico rádio

O rádio é o elemento de número atômico 88. Na tabela periódica pertence ao grupo 2 e ao sétimo período e constitui um dos metais alcalino-terrosos. Vinte e cinco isótopos de rádio foram identificados com massas atômicas compreendidas entre 206 e 230. Estes isótopos são instáveis e apenas quatro deles ocorrem naturalmente: ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{223}Ra e ^{224}Ra . O ^{226}Ra e o ^{228}Ra são os isótopos naturais de rádio mais abundantes e também são os mais radiotóxicos devido as suas meias-vidas relativamente longas.

4.2 Propriedades físico-químicas do rádio

O rádio é um elemento alcalino-terroso com propriedades químicas muito semelhantes às do bário. Em solução, o elemento apresenta apenas um estado de oxidação (+2). Devido ao seu caráter altamente básico, o íon bivalente não é complexado facilmente. Sendo assim, a maior parte dos compostos de rádio compreende sais iônicos simples, que são brancos quando recentemente preparados, mas que tornam-se amarelos ou acinzentados com o tempo devido a auto-decomposição 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 e o brometo

de rádio são menos solúveis que os correspondentes sais de bário, mas o nitrato de rádio é mais solúvel que o nitrato de bário. Estes compostos são freqüentemente utilizados em métodos de precipitação para a separação de bário e rádio.

O hidróxido de rádio é o mais solúvel dos hidróxidos dos metais alcalino-terrosos e mais básico que o hidróxido de bário. Ele é mais solúvel que os hidróxidos de tório e actínio 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. 2.

Muitos dos compostos de rádio são mais insolúveis que os correspondentes sais de bário e se concentram 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 em uma mistura de carbonatos de bário e rádio.

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 $2,1 \times 10^{-4}$ gramas por 100 mL de água. Por esta razão, a precipitação como sulfato é uma prática comum para a recuperação de rádio, particularmente com a adição de um carregador de bário. A precipitação é alcançada facilmente com a adição de ácido sulfúrico diluído à solução que contém rádio.

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. O sulfato de bário apresenta uma grande capacidade de adsorver isótopos de radônio, sendo muito útil na contagem de amostras.

Devido a sua grande insolubilidade, o sulfato de rádio é biologicamente menos perigoso do que a maior parte dos compostos de rádio. Ele é amplamente utilizado na preparação de padrões de rádio.

TABELA 2 – Compostos insolúveis de rádio (Kirby e Murrell, 1964).

Reagente	Precipitado	Solubilidade em água	Solubilidade em outros reagentes
SO_4^{2-}	RaSO_4	$2,1 \times 10^{-4} \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ a 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 a RaCO_3 pela fusão com Na_2CO_3 Solúvel em ácido fortes ($> 1 \text{ mol L}^{-1}$), insolúvel à quente em soluções diluídas de Na_2CO_3 Solúvel em ácidos diluídos.
CrO_4^{2-}	RaCrO_4	Muito insolúvel, menos solúvel que BaCrO_4	Mais solúvel em solução concentrada de carbonato de amônio que BaCO_3
CO_3^{2-}	RaCO_3	Insolúvel, mais solúvel que BaCO_3	
IO_3^-	$\text{Ra(IO}_3)_2$	$0,176 \text{ g L}^{-1}$ a 0°C $0,437 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C $1,244 \text{ g L}^{-1}$ a 78°C $1,705 \text{ g L}^{-1}$ a 100°C	
BeF_4^{2-}	RaBeF_4	Provavelmente menos solúvel que BaBeF_4	
NO_3^-	$\text{Ra(NO}_3)_2$	$13,9 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$	Insolúvel em HNO_3 80 %

O sulfato de bário é um excelente carregador 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 pela lavagem dos cristais, mas decorrido um curto intervalo de tempo, o rádio é incorporado ao retículo cristalino. A migração do rádio para dentro do retículo cristalino do sulfato de bário continua lentamente enquanto os cristais isomorfos mistos são formados.

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.3. 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.3 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 íons 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 alta 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 3 – Constantes de formação dos complexos de rádio com alguns agentes complexantes (Kirby e Murrel, 1964).

Agente complexante	Log K		Força iônica
	rádio	bário	
Ácido etilenodiaminotetraacético (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

4.3 Fontes de rádio no meio ambiente

4.3.1 Rochas

Como um membro das séries primordiais dos elementos radioativos, o urânio está largamente distribuído na crosta terrestre. O ^{226}Ra , que é um nuclídeo filho da série do urânio, é esperado estar presente em concentrações de equilíbrio na maioria das rochas, a menos que fatores ambientais - tais como erosão, atividade hidrológica ou processos biológicos - tenham alterado a razão de atividade.

Vários pesquisadores tem reportado as concentrações de ^{226}Ra de uma variedade de rochas. Um resumo destes dados é apresentado na TAB.4.

No caso de rochas vulcânicas, a tabela fornece evidências de uma maior quantidade de ^{226}Ra nas rochas vulcânicas ácidas (37 Bq kg^{-1}), moderada em rochas vulcânicas intermediárias ($18,5 \text{ Bq kg}^{-1}$) e severamente reduzida em rochas vulcânicas ultrabásicas ($0,37 \text{ Bq kg}^{-1}$). Entretanto, o menor valor registrado é $0,037 \text{ Bq kg}^{-1}$ para a amostra de meteorito. Granitos e basaltos tendem a apresentar quantidades quase similares de ^{226}Ra .

Entre as rochas sedimentares, uma variação geral nas concentrações de ^{226}Ra pode ser notada. No grupo de mais alta concentração, três tipos de rochas importantes são o xisto, a ardósia betuminosa e as rochas fosfáticas. As maiores concentrações de ^{226}Ra em ardósia betuminosa são devido às associações de materiais ricos em argila de origem orgânica. Rochas fosfáticas de origem sedimentar são bem conhecidas como minerais ricos em urânio e, portanto, apresentam altas concentrações de ^{226}Ra .

4.3.2 Solo

No ambiente natural, as rochas são submetidas a processos de intemperismo devido ao clima, regime hidrológico, flora, fauna, entre outros, que freqüentemente são processos que resultam na formação do mesmo. O tipo de solo resultante é geralmente característico da rocha-mãe e das forças naturais que atuam no material rochoso. Durante o intemperismo e a migração, o rádio pode deixar a rocha em direção ao solo na fase particulada, para ser

transportado e depositado como sedimento, minerais de silte e solo terciário. Entretanto, parte do rádio que tende a ser solubilizado em água – água subterrânea ou de superfície – move-se pela água até ser finalmente depositado no solo, através de reações químicas ou biológicas.

TABELA 4 – Concentrações de ^{226}Ra em rochas (Williams e Kirchmann, 1990).

Tipo de rocha	^{226}Ra (Bq kg ⁻¹)
Magmatitos	
Rochas vulcânicas	48,1 – 136,9
Rochas vulcânicas ácidas	37
Rochas vulcânicas intermediárias	18,5
Rochas vulcânicas básicas	7,4
Rochas vulcânicas ultrabásicas	0,37
Meteorito	0,037
Granito	0,037 – 185
Basalto	11,1 – 48,1
Lava ácida	189
Lava básica	33,3
Rochas Magmáticas	
Ácidas	111
Intermediárias	96,2
Básicas	11,1 – 48,1
Rochas Sedimentares	
Xisto	14,8 – 2220
Cal	5,55 – 18,5
Arenito	7,4 – 55,5
Ardósia betuminosa	629 – 1040
Rochas fosfáticas	148 – 1480
Carbonato	25,9 – 29,6
Rochas argilosas	55,5

Nos solos, o rádio se comporta semelhantemente a seus análogos: cálcio, estrôncio e bário, seguindo muito mais as características do bário. Os processos de troca-iônica geralmente desempenham um papel importante na migração do rádio no solo, e neste caso, tem uma similaridade mais próxima ao bário devido ao seu grande raio iônico. A capacidade de troca-iônica característica dos diferentes tipos de solo varia consideravelmente e esta tem influência considerável na distribuição do rádio no solo. A heterogeneidade é o principal fator que pode resultar em uma distribuição irregular do rádio no solo.

4.3.3 Água

4.3.3.1 Água subterrânea

O rádio pode surgir na água subterrânea de fontes naturais, resultando da interação da água subterrânea com o rádio carregado por materiais tais como rochas, solo, entre outros. O rádio também pode surgir indiretamente da exploração humana de minerais radioativos tais como urânio e tório, como parte do ciclo do combustível nuclear. Há uma considerável quantidade de radioatividade em outros minerais convencionais de importância comercial, como os minerais fosfáticos: apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F, Cl, OH}$), cobre, ouro, carvão, entre outros, devido à presença de urânio e seus filhos de vida longa ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{210}Pb , ^{210}Po , etc. A mineração e o processamento destes minerais para recuperação do metal pode também trazer um aumento nos níveis de rádio no meio ambiente bem acima dos níveis de radiação de fundo normais. As nascentes geotérmicas são outra fonte de radioatividade natural contendo alguns nuclídeos como ^{226}Ra e ^{222}Rn .

A concentração de rádio na água subterrânea dependerá dos meios pelos quais ele entra na água, a quantidade de rádio na fonte, a operação de mecanismos que removam o rádio da água e dos processos mecânicos que movem o rádio para fora de sua fonte. Além disso, os isótopos de rádio ocorrem como membros das séries de decaimento e serão um componente do efeito de processos similares ao longo de várias séries de decaimento se a fonte de rádio contém radionuclídeos precursores de rádio, como urânio e tório.

4.3.3.2 Água superficial

A água superficial desempenha um papel vital no ciclo biogeoquímico de muitos elementos essenciais, bem como tóxicos, no sistema aquático e recebe rádio de uma variedade de fontes. A quantidade natural de isótopos de rádio nas águas correntes e reservatórios é determinada principalmente por sua quantidade na fonte de alimentação destes cursos d'água e pela lixiviação do rádio do solo, rochas e sedimentos na água de superfície e de precipitação. A radiação de fundo pode variar consideravelmente dependendo do rádio contido na litosfera local.

A poluição associada da água de superfície com o rádio, pode ser significativa apenas no caso de desenvolvimento em larga escala desta água para a produção de energia geotérmica, bem como para propósitos recreativos entre outros. Entretanto, a carga mais importante para a água de superfície é a atividade tecnológica humana. A menos que métodos eficientes de diminuição da poluição sejam mais amplamente utilizados, rejeitos de urânio, a mineração de fosfato e a drenagem da água de minas de urânio continuarão sendo as fontes locais mais significativas de rádio na água de superfície (Benes, 1984).

O rádio liberado para a água de superfície é transportado na água, passa por várias transformações, pode depositar e migrar para os sedimentos de fundo e pode ser incorporado pelos organismos vivos, entrando assim, na cadeia alimentar. A migração do rádio na água de superfície ocorre por meio da combinação de processos naturais que são, contudo, freqüentemente influenciados pelo homem. Entre os processos mais importantes estão:

- Difusão e advecção;
- Trocas na forma físico-química (especiação) do rádio na água de superfície induzida pelas trocas na composição da água e outras condições ambientais;
- Adsorção do rádio dissolvido nos sólidos suspensos e sedimentos de fundo;
- Co-precipitação do rádio com sólidos formados na água;
- Sedimentação do rádio particulado e resuspensão dos sedimentos de fundo;
- Dissolução e dessorção do rádio dos sólidos suspensos e sedimentos de fundo;
- Incorporação biológica e transporte.

O homem afeta esses processos com a regulação do fluxo da água, pela contaminação industrial ou municipal da água de superfície, drenagem, o uso a água de superfícies para irrigação ou processos tecnológicos.

4.3.3.3 Distribuição do Ra no estuário e água costeira

A água de rio e a água do mar diferem amplamente em composição. A água de rio tem baixa força iônica e é rica em partículas em suspensão. O estuário é a zona por meio da qual a água de rio encontra a água do mar.

Reações químicas em estuários ocorrem principalmente em resposta à interação das partículas geradas pelos rios com a água do mar de alta força iônica e a produtividade biológica estimulada pelos suprimentos de nutrientes pelos rios. Alguns elementos químicos são retidos nos estuários, outros são liberados das partículas, enquanto muitos são simples e conservativamente diluídos pela água de rio.

Os processos físicos e químicos que ocorrem em estuários aumentam o fornecimento dos isótopos de rádio para o oceano pelos rios (Elsinger e Moore, 1980; Elsinger e Moore, 1983; Li *et al.*, 1977; Li e Chan, 1979; Moore, 1981; Santschi *et al.*, 1979). Em estuários, podem ser identificadas três funções-fonte:

- Rádio dissolvido, que é o rádio que está em solução na água de rio;
- O rádio adsorvido nas partículas fluviais, que é desorvido quando a força iônica da água aumenta. Este aumento na força iônica que ocasiona a desorção do rádio pode ser uma consequência do movimento das partículas na água salgada, ou o movimento da água salgada nos sedimentos fluviais recentemente depositados durante condições de baixa descarga;
- O rádio gerado pelo decaimento do tório em sedimentos estuarinos que escapa por difusão ou durante a mistura física ou pela ação biológica dos escavadores dos sedimentos (bioturbação) e a água intersticial.

Devido às suas diferentes meias-vidas e, portanto, diferentes taxas de geração de atividade, as reações em estuários afetam cada isótopo de rádio diferentemente. As fontes de

rádio dissolvido e dessorvido são largamente independentes da meia-vida; entretanto, a perda de rádio regenerado dos sedimentos estuarinos é altamente dependente de quão rápida a atividade é regenerada.

Perfis de isótopos de rádio em estuários demonstram que nestes sistemas os processos físicos e químicos resultam em aumento não-conservativo da atividade de cada isótopo de rádio. A dessorção parece ser o mecanismo primário de enriquecimento de ^{226}Ra em estuário (Elsinger e Moore, 1980; Elsinger e Moore, 1983; Li *et al.*, 1977; Li e Chan, 1979). Para o ^{228}Ra e ^{224}Ra , é também necessário considerar o tempo de residência da água no estuário. Se ele for uma fração significativa da vida média do isótopo, o rádio gerado nos sedimentos de fundo pode escapar e aumentar as atividades dissolvidas na água de superfície.

Rios de grande vazão, estuários e pântanos salinos fornecem rádio para a água costeira. O rádio adicional pode ser liberado dos sedimentos da camada continental. Moore (1987) sugeriu que a maior fonte do excesso de ^{226}Ra e ^{228}Ra na água costeira deve estar restrita à camada interna, pois os sedimentos das camadas medianas e externas são primariamente vestígios de areias com pouco potencial para liberar rádio. Levy e Moore (1985) conseguiram evidências de que o ^{224}Ra pode ser produzido e liberado da região intermediária dos sedimentos. Aparentemente, o ^{228}Th produzido do ^{228}Ra na camada intermediária é rapidamente removido dos sedimentos produzindo e liberando ^{224}Ra nesta região.

O ^{223}Ra e o ^{224}Ra são fornecidos para as águas costeiras principalmente via interação com areias, sedimentos, águas subterrâneas e rios. As águas oceânicas costeiras, comparadas com as do oceano aberto, são enriquecidas em ^{223}Ra e ^{224}Ra devido as meias-vidas relativamente curtas de ambos os isótopos com relação aos tempos de mistura do oceano aberto. As taxas de produção dos isótopos precursores do ^{223}Ra e do ^{224}Ra (^{227}Th e ^{228}Th) nas camadas superficiais de sedimentos devem ser relativamente constantes, significando por sua vez que os produtos de decaimento devem estar sendo liberados para as águas costeiras em taxas relativamente constantes.

Os isótopos bivalentes do cátion Ra estão ligados às partículas no solo e rochas na água doce. Eles são facilmente dessorvidos via troca-iônica na presença de soluções de força iônica mais alta (Webster *et al.*, 1994; Yang *et al.*, 2002). Conseqüentemente, em aquíferos costeiros, onde a água do mar com alta força iônica, mistura-se e interage com a água doce e rochas do aquífero, são observadas águas enriquecidas em Ra (Moore, 2003). A água do oceano aberto, entretanto, tem atividades constantes ou muito baixas de Ra. Portanto, o Ra em excesso (acima das atividades normalmente encontradas na água do oceano aberto) indica uma fonte costeira que, em muitos casos, é devida a SGD. Os isótopos de Ra são excelentes traçadores para documentar a SGD e a mistura em sistemas costeiros devido à diferença distinta em atividades entre as fontes (por exemplo, águas salinas terrestres e do oceano aberto) e porque eles se comportam conservativamente depois que deixam o aquífero (contando o decaimento radioativo). Além disso, o uso dos isótopos de Ra tem vantagens sobre outras técnicas usadas para se quantificar os fluxos relacionados com a SGD, uma vez que permitem a integração espacial e temporal sobre a vida-média dos radionuclídeos (Moore, 2003), e as escalas de tempo diferentes do decaimento são úteis como traçadores de mistura. De fato, os isótopos de Ra são extensivamente utilizados para determinar a descarga de água doce, nutrientes (Cable *et al.*, 1996; Kelly e Moran, 2002; Krest *et al.*, 2000) e outros constituintes dissolvidos para o oceano costeiro (Shaw *et al.*, 1998).

4.4 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 pelo 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 TAB.5, 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 .

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 a fora, do que no caso de uma mistura lenta.

TABELA 5 – 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.

^{230}Th	α , 7.54×10^4 a	\rightarrow	^{226}Ra	α , 1.60×10^3 a	\rightarrow	^{222}Rn	α , 3.82 d	\rightarrow	^{218}Po + filhos
^{232}Th	α , 1.40×10^{10} a	\rightarrow	^{228}Ra	β , 5.76 a	\rightarrow	^{228}Ac	β , 6.13 h	\rightarrow	^{228}Th + filhos
^{228}Th	α , 1.91 a	\rightarrow	^{224}Ra	α , 3.66 d	\rightarrow	^{220}Rn	α , 55.6s	\rightarrow	^{216}Po + filhos
^{227}Th	α , 18.72 d	\rightarrow	^{223}Ra	α , 11.43 d	\rightarrow	^{219}Rn	α , 3.96 s	\rightarrow	^{215}Po + filhos

Os respectivos tempos de mistura aparentes podem ser calculados pela seguinte expressão:

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

Onde:

$\lambda^{223}\text{Ra}$ = 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 (%).

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:

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

Onde:

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 ($\lambda = 0,12 \text{ anos}^{-1}$) é desprezível. Por exemplo, se o tempo de residência da massa d'água na Plataforma for de 100 dias (em uma superestimativa), 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 ($\lambda = 4,33 \times 10^{-4} \text{ anos}^{-1}$).

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:

$$\begin{aligned} A &= A_i & \text{para } x &= 0 \\ A &\rightarrow 0 & x &\rightarrow \infty \end{aligned}$$

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

$$Ax = Ao \exp \left[-x \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \right] \quad (7)$$

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}).

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 :

$$\ln Ax = \ln Ao - x \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \quad (8)$$

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

$$m = \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \quad (9)$$

4.5 Estimativa dos fluxos de ^{226}Ra e de Ba provenientes da água de superfície

Li e Chan (1979) desenvolveram um modelo de balanço de massa que permite estimar os fluxos dissolvidos e a dessorção de Ra no estuário 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 e Ba. Considerando-se essas equações, a seguinte relação foi derivada:

$$C_R + \frac{I_c}{Q_R} = \left(\frac{S_0}{S_0 - S_R} \right) C_E = \left(\frac{S_0}{S_0 - S_E} \right) C_0 \quad (10)$$

Onde:

I_c = fluxo total de um elemento conservativo por dessorção e suprimento dos sedimentos do fundo (g m^{-3} e/ou mBq m^{-3}).

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

4.6 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:

$$F_{^{226}\text{Ra}} = \left(\frac{^{226}\text{Ra enseada} \times \text{Vol. enseada}}{\text{tempo de mistura}} \right) - (^{226}\text{Ra rio} \times \text{Vazão rio}) - (^{226}\text{Ra sed. enseada} \times \text{Área enseada}) \quad (11)$$

Onde:

$F_{^{226}\text{Ra}}$ = fluxo de ^{226}Ra em excesso para as enseadas (mBq d^{-1}).

$^{226}\text{Ra enseada}$ = concentração de ^{226}Ra na água do mar dentro da enseada (mBq m^{-3}).

Vol.enseada = volume da enseada monitorada (m^3).

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

$^{226}\text{Ra rio}$ = concentração de ^{226}Ra na água do rio que deságua enseada (mBq m^{-3}).

Vazão do rio = volume d'água descarregado pelo rio na enseada estudada ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$).

$^{226}\text{Ra sed. Enseada}$ = concentração de ^{226}Ra no sedimento de fundo coletado dentro da enseada (mBq kg^{-1}).

Área da enseada = área da enseada monitorada (m^2).

Conhecendo-se ainda a concentração de ^{226}Ra na água subterrânea ($^{226}\text{Ra}_{\text{GW}}$), em mBq m^{-3} , o fluxo de descarga de água subterrânea (F_{GW}), em $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$, pode-se ser estimado pela seguinte relação:

$$F_{\text{GW}} = \frac{F^{226}\text{Ra}}{^{226}\text{Ra}_{\text{GW}}} \quad (12)$$

CAPÍTULO 5 – PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Preparação das fibras de acrílico impregnadas com dióxido de manganês

Para preparação das colunas de fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 , que são utilizadas para a extração quantitativa dos isótopos naturais de Ra, 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 Análises Radioquímicas II, pequenas porções de fibras de acrílico limpas (cerca de 100 a 200 g) foram mergulhadas em um béquer de 5 L contendo uma solução de permanganato de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, mantida à temperatura controlada de 80° C , por cerca de 10 minutos (FIG. 4). O KMnO_4 oxida sítios específicos da molécula de acrílico, depositando-se nestes locais na sua forma reduzida, como MnO_2 . Em seguida, as fibras foram lavadas várias vezes com água purificada Milli-Q, para eliminação dos excessos de KMnO_4 e MnO_2 , e deixadas em uma grade para redução do excesso de água e secagem por uma noite (FIG. 5). Após a secagem, as fibras de acrílico- MnO_2 foram armazenadas em sacos plásticos e convenientemente guardadas até o instante do processo de percolação das amostras.

As fibras de acrílico produzidas deste modo apresentam partículas sub-micrométricas de MnO_2 ligadas quimicamente. O MnO_2 está presente na proporção de 8 a 10 % em massa nessas fibras tratadas quimicamente com KMnO_4 (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.

5.2 Descrição da área de estudo

A área de estudo localiza-se na região Norte do estado de São Paulo, entre as latitudes $23^\circ 30' \text{ S}$ e $23^\circ 50' \text{ S}$ e as longitudes de $45^\circ 11' \text{ W}$ e $45^\circ 18' \text{ W}$ (FIG. 6).



FIGURA 4 – Preparo das fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 .



FIGURA 5 – Fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 .

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 limitando os sistemas de drenagem superficial e das planícies costeiras do período Quaternário (Mahiques, 1995). Na maior parte de 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-SE estão associadas à 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 restringem a entrada de sedimentos do continente. A pluviometria anual média é cerca de 1.803 mm, com os maiores valores sendo observados em Fevereiro. As flutuações anuais 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).

A área costeira de Ubatuba é conhecida por ser uma região oligo-mesotrófica, pois a produção primária é limitada pela carência de compostos inorgânicos de nitrogênio e fósforo (Braga e Muller, 1998). A região recebe aporte de nutrientes por via atmosférica principalmente em compostos de nitrogênio, e em menor grau por contribuição terrestre, que limita a produção primária local. Entretanto, de tempos em tempos, intrusões de nutrientes e

da ACAS, rica em oxigênio da termoclina do oceano aberto, chegam à borda da Plataforma, e podem novamente ser transferidos por ressurgência costeira que é guiada por ventos do nordeste, fornecendo uma terceira fonte de nutrientes para a produção primária.

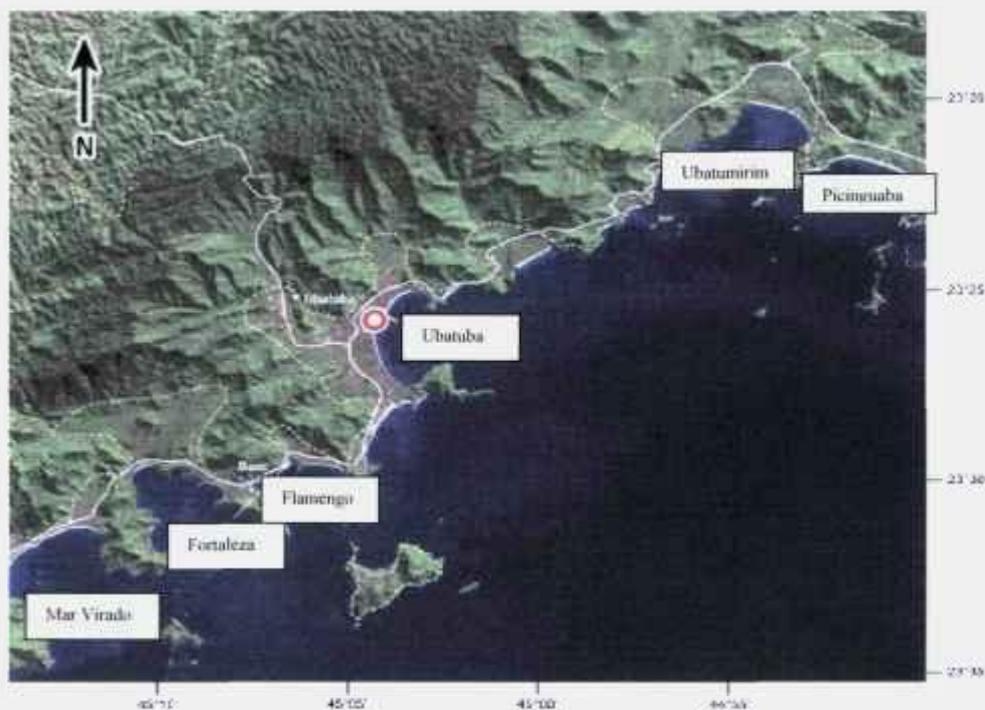


FIGURA 6 – Localização da área de estudo apresentando as enseadas estudadas.

5.3 Coleta das amostras de água subterrânea e água de superfície

Para os propósitos deste trabalho, as amostras foram coletadas em várias estações localizadas nas enseadas de Ubatuba de Abril a Agosto de 2007, para estimar os fluxos fluviais dos isótopos naturais de Ra e Ba dissolvido para a região costeira. As amostras foram coletadas utilizando-se um recipiente de polietileno ou um frasco de Niskin com 5 L de capacidade. Foram estudadas as enseadas dos municípios de Ubatuba e Caraguatatuba. As amostras de água de superfície foram coletadas nos seguintes rios: Maranduba, Tabatinga, Mococa, Lagoinha, Cocanha (Enseada do Mar Virado), Escuro (Enseada da Fortaleza), Perequê-Mirim (Enseada do Flamengo), Rio Grande de Ubatuba, Itamambuca, Indaiá (Enseada de Ubatuba), Promirim, Puruba-Quiririm, Ubatumirim (Enseada de Ubatumirim), Fazenda, Picinguaba (Enseada da Picinguaba), Capricórnio e Juqueriquerê (Caraguatatuba).

As amostras de água subterrânea foram coletadas em poços de hotéis da cidade de Ubatuba, de acordo com registros obtidos no Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE, 1990).

Na ocasião da coleta foram registrados os dados de temperatura do ar e da água, maré e localização geográfica de cada estação. Logo após a coleta, as amostras foram transportadas para o Laboratório de Radiometria Ambiental do IPEN para a realização dos ensaios. As medidas realizadas incluíram: ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra em água de superfície e água subterrânea, nutrientes, salinidade e bário dissolvido. Em algumas ocasiões, coletou-se água de superfície e água subterrânea para a determinação dos isótopos naturais de U e Th. Também foram coletadas nas campanhas realizadas em Maio/07 amostras dos sedimentos dos rios para a realização dos ensaios de espectrometria gama.

Ao todo foram realizadas cinco campanhas de amostragens: Abril, Maio, Junho, Julho e Agosto de 2007. Em Abril de 2007, coletaram-se 5 amostras de águas superficiais dos seguintes rios de Ubatuba: Escuro, Maranduba, Mococa, Perequê-Mirim e Tabatinga. Em Maio de 2007, coletaram-se 13 amostras de águas superficiais dos seguintes rios de Ubatuba e Caraguatatuba: Capricórnio, Escuro, Fazenda, Indaiá, Itamambuca, Juqueriquerê, Maranduba, Mococa, Perequê-Mirim, Picinguaba, Puruba/Quiririm, Promirim e Tabatinga. Ainda durante o mês de Maio de 2007, coletaram-se 9 amostras de águas subterrâneas dos seguintes pontos em Ubatuba: Fonte Domingas Dias, água subterrânea da praia Perequê-Mirim, água subterrânea da praia da Fazenda, água subterrânea Promirim, Hotel Casarão, Pousada Portal da Cor, Hotel Refúgio do Corsário, Pousada Recanto das Toninhas. Em Junho de 2007, coletaram-se 8 amostras de águas superficiais e 1 amostra de água subterrânea: Cocanha, Escuro, Indaiá, Lagoinha, Maranduba, Mococa, Rio Grande, Tabatinga e Fonte Domingas Dias, respectivamente. No mês de Julho de 2007, coletaram-se 5 amostras de água de superfície dos rios: Picinguaba, Fazenda, Ubatumirim, Puruba/Quiririm e Promirim. No mês de Agosto de 2007, coletaram-se 8 amostras de água de superfície: Itamambuca, Indaiá, Rio Grande de Ubatuba, Ubatumirim, Promirim, Escuro, Mococa e Cocanha e 3 amostras de água subterrânea: Fonte Domingas Dias, Pousada Portal da Cor e Camping Damásio. As FIG. 8 a 13 apresentam algumas fotos dos rios estudados no presente trabalho.



FIGURA 7 – Coleta no rio Mococa em 07 de Maio de 2007.

5.4 Determinação das concentrações dos isótopos de Ra em amostras de água subterrânea e de superfície

5.4.1 Determinação das concentrações dos isótopos de rádio de meias-vidas curtas, ^{223}Ra e ^{224}Ra , em amostras de água subterrânea e água de superfície

Os isótopos de Ra foram extraídos de cerca de 40 L das amostras de água, pela sua pré-concentração no 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. As colunas de fibras de acrílico-MnO₂ 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. A eficiência de extração das fibras de acrílico-MnO₂ pode ser verificada experimentalmente, conectando-se duas colunas em série A e B, durante a etapa de percolação da amostra de água e determinando-se as atividades presentes nas mesmas no final do procedimento. A eficiência de extração (E) pode ser calculada pela seguinte relação:

$$E = 1-B/A \quad (13)$$

A determinação dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra foi determinada 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. As células de cintilação são feitas de frascos cilíndricos constituídos de um material denominado Plexiglass, no interior dos quais foi depositado sulfeto de zinco ativado com prata, ZnS (Ag) . Estas células possuem na sua base uma janela de Plexiglass, transparente aos fótons produzidos pela interação das partículas alfa provenientes do decaimento dos isótopos de Rn com o material cintilador, que por sua vez se encontra opticamente acoplada a um tubo fotomultiplicador. As células de cintilação alfa são pintadas externamente, para refletir a luz e vedadas com fita adesiva preta. Dois tubos, um de entrada e um de saída de ar são posicionados no topo das células, e são conectados a um sistema de circulação de ar constituído por uma bomba de vácuo com diafragma (Cole Parmer) e um fluxômetro. Estas bombas mantêm o fluxo de He(g) circulando no interior das células numa vazão de 5 a 7 L min^{-1} e quase todos os eventos de decaimento do ^{219}Rn ocorrem instantaneamente no interior da célula de cintilação durante os primeiros instantes da ventilação. As concentrações de ^{220}Rn atingem o equilíbrio no interior das células após cerca de 5 minutos de ventilação. Os sinais recolhidos no tubo fotomultiplicador são dirigidos a um sistema de coincidências atrasadas idealizado por Giffin *et al.*, (1963) e adaptado para as medidas de Ra por Moore e Arnold (1996). O sistema utiliza as diferenças nas constantes de decaimento dos isótopos de Po filhos do ^{219}Rn e do ^{220}Rn . Qualquer partícula alfa detectada no interior das células produz um sinal que é encaminhado para um registrador das contagens totais, e para dois circuitos distintos que acumulam as contagens do ^{219}Rn e do ^{220}Rn .



FIGURA 8 – Rio Escuro.



FIGURA 9 – Rio Mococa.



FIGURA 10 - Rio Tabatinga.



FIGURA 11 – Rio Promirim.



FIGURA 12 – Rio Puruba/ Quiririm.



FIGURA 13 – Rio Fazenda.

No circuito de contagem do ^{219}Rn , os sinais são atrasados $10\ \mu\text{s}$ para permitir que o sistema estabilize. O primeiro sinal gerado a partir deste momento aciona uma porta que permanece aberta durante $5,6\ \text{ms}$, cerca de 3 vezes o tempo de meia-vida do ^{215}Po . Qualquer contagem detectada neste intervalo de tempo é registrada no canal do ^{219}Rn , devido ao decaimento do ^{215}Po . Todos os sinais são registrados também no canal do ^{220}Rn . Neste canal um atraso de $10\ \text{ms}$ é fixado, para permitir que nenhum sinal produzido pelo ^{215}Po (produto de decaimento do ^{219}Rn) seja registrado. O circuito do ^{220}Rn permanece com a sua porta aberta por $600\ \text{ms}$, 4 meias-vidas do ^{216}Po .

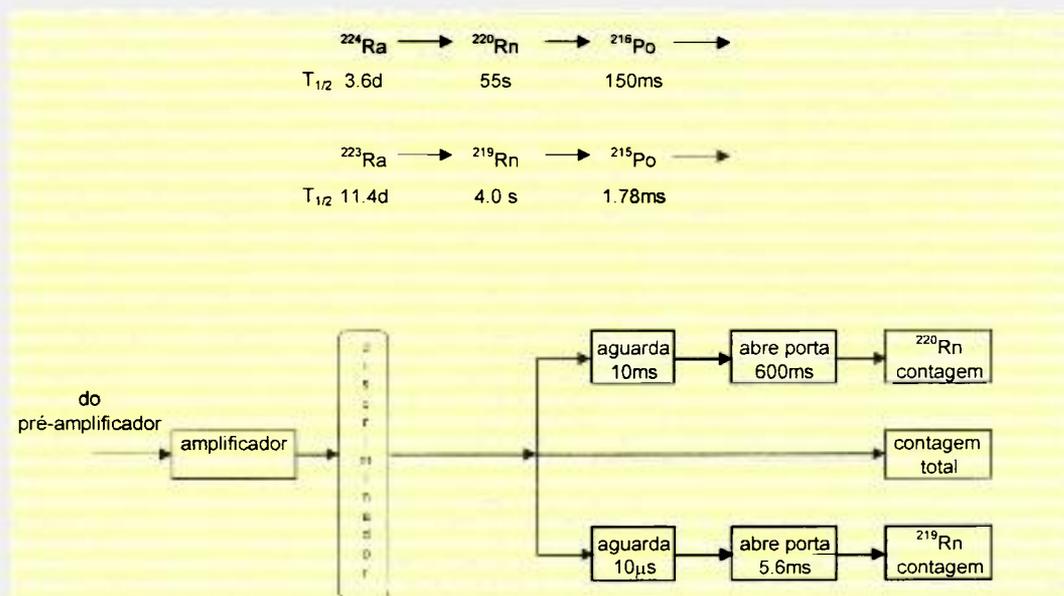


FIGURA 14 – Diagrama apresentando o mecanismo de medida dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra no sistema de coincidências atrasadas, RAdECC Sys.

O atraso estabelecido no canal do ^{220}Rn previne com eficácia o registro de sinais provenientes do decaimento ^{219}Rn - ^{215}Po . Entretanto, alguns sinais do decaimento ^{220}Rn - ^{216}Po podem ser detectados no canal do ^{219}Rn , pois o tempo de $5,6\ \text{ms}$ é suficiente para permitir que $2,5\ \%$ dos eventos de decaimento do par ^{220}Rn - ^{216}Po sejam detectados. Isto é continuamente corrigido pelo sistema, com as contagens de coincidência.

Logo após a percolação total das amostras de água nas colunas contendo 50 g de fibras de acrílico-MnO₂, as colunas impregnadas com Ra foram lavadas com água deionizada 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. As amostras foram percoladas a uma vazão de 300 mL min⁻¹.

Depois da secagem, as colunas contendo as fibras de acrílico-MnO₂ foram conectadas ao sistema de coincidências atrasadas para a realização das medidas (FIG. 15). Antes do início do registro das contagens, uma corrente de He de alta pureza, com uma vazão de 6 L min⁻¹ 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 ²¹⁹Rn e 300 contagens para o ²²⁰Rn.

Após as medidas de ²²³Ra e de ²²⁴Ra, as amostras foram guardadas de 2 a 6 semanas para permitir o crescimento do ²²⁴Ra em equilíbrio com o ²²⁸Th, que também foi adsorvido nas fibras de acrílico-MnO₂ na ocasião da amostragem. Assim, as amostras foram medidas mais uma vez, para que se pudesse determinar a atividade de ²²⁴Ra suportada pelo ²²⁸Th (segunda medição) e finalmente descontá-la da atividade de ²²⁴Ra em excesso (primeira medição).

As eficiências de contagem deste método foram determinadas pela medida de soluções de referência contendo atividades conhecidas de ²²⁴Ra e de ²²³Ra adsorvidas nas colunas de fibras de acrílico-MnO₂, mantendo-se a mesma geometria de contagem das amostras. Estes padrões foram preparados adsorvendo-se em fibras de acrílico-MnO₂ concentrações exatamente conhecidas de ²³²Th em equilíbrio com seus filhos (~ 300 mBq) e de ²²⁷Ac (~ 170 mBq) 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.

O sistema de coincidências atrasadas RaDeCC Sys, é utilizado com um software elaborado pela empresa Scientific Computer Instruments (1999) que controla e registra as medições obtidas (Moore e Arnold, 1996). Além disso, o programa contempla planilhas no Excel, nas quais as contagens totais, contagens nos canais ²¹⁹Rn e ²²⁰Rn, contagens de radiação

de fundo, tempo de contagem, eficiências de contagens, data da medida, data da coleta e volume da amostra foram inseridas, sendo obtidas finalmente, as concentrações de atividade de ^{223}Ra e ^{224}Ra , reportadas em unidades de $\text{mBq } 100 \text{ L}^{-1}$. As equações de correção das chances de coincidência nos circuitos ^{219}Rn e ^{220}Rn , assim como quaisquer outras características do circuito de coincidências atrasadas são referenciadas no artigo publicado pelos pesquisadores que patentearam o equipamento (Moore e Arnold, 1996).



FIGURA 15 – Sistema de coincidências atrasadas, com células de cintilação de 1,1 L utilizado para a determinação de ^{223}Ra e ^{224}Ra nas amostras de água de superfície e água subterrânea.

5.4.2 Determinação das concentrações dos isótopos de rádio de meias-vidas longas, ^{226}Ra e ^{228}Ra , em amostras de água subterrânea e água de superfície

A determinação das concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de água subterrânea e de superfície 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 16). Esta técnica é vantajosa por apresentar uma

baixa radiação de fundo e, conseqüentemente, um limite de detecção também muito baixo, aproximadamente $2,2 \text{ mBq L}^{-1}$ para ^{226}Ra e $3,7 \text{ mBq L}^{-1}$ 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 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 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 à 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^{-1}) e 1 mL de uma solução de carregador de Pb^{2+} (20 mg mL^{-1}). 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, que forma complexo forte com o Ra, 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 por gravimetria, pela pesagem do precipitado formado a partir da adição da solução de carregador de Ba^{2+} (20 mg/ amostra). O ^{226}Ra e o ^{228}Ra foram medidos após 21 dias da precipitação, tempo este necessário para que ^{226}Ra entrasse em equilíbrio com seus filhos e para que as contribuições dos outros isótopos de rádio emissores alfa, ^{223}Ra e ^{224}Ra fossem nulas. Este intervalo de tempo é suficiente para que o equilíbrio $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Ac}$ seja igualmente atingido. A incerteza da determinação dos isótopos de Ra de meias-vidas longas foi inferior a 7 %.

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

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{60 \cdot RQ \cdot EF\alpha \cdot fabs \cdot [1 + k(1 - e^{-\lambda t})]} \cdot Q \quad (14)$$

Onde:

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade de ^{226}Ra , em Bq L^{-1} .

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

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

RQ = rendimento químico gravimétrico percentual (%).

EF α = eficiência de contagem alfa total, calculada pelo ^{241}Am (cps dps $^{-1}$).

Q = quantidade da amostra (L).

fabs = coeficiente de auto-absorção do ^{226}Ra no precipitado de Ba(Ra)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).

$$k = \frac{fabs(^{222}\text{Rn}) + fabs(^{218}\text{Po}) + fabs(^{214}\text{Po})}{fabs(^{226}\text{Ra})} \quad (15)$$

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

$$A(^{228}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{60 \cdot RQ \cdot EF\beta(^{228}\text{Ra}) \cdot Q} - \frac{EF\beta(^{226}\text{Ra}) \cdot A(^{226}\text{Ra})}{EF\beta(^{228}\text{Ra})} \quad (16)$$

Onde:

A(^{228}Ra) = atividade do ^{228}Ra , em Bq L $^{-1}$.

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

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

RQ = rendimento químico gravimétrico percentual (%).

EF β (^{228}Ra) = eficiência de contagem beta total, calculada pela medida de um precipitado padrão de Ba(^{228}Ra)SO $_4$ (cps dps $^{-1}$).

EF β (^{226}Ra) = eficiência de contagem beta total, calculada pela medida de um precipitado padrão de Ba(^{226}Ra)SO $_4$ (cps dps $^{-1}$).

A(^{226}Ra) = atividade calculada para o ^{226}Ra , em Bq L $^{-1}$.

Q = quantidade da amostra (L).



FIGURA 16 – Sistema para contagem no detector proporcional de fluxo gasoso modelo Berthold LB 770.

5.5 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 contêm aproximadamente 500pCi (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 ($11,86 \pm 0,38$ Bq), P_2 ($8,21 \pm 0,31$ Bq) e P_3 ($15,59 \pm 0,50$ Bq) que são contados em cada detector. Desta forma, a eficiência foi determinada utilizando-se a expressão:

$$EF \alpha (^{226}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{A_{\text{corr}}(^{241}\text{Am}) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (17)$$

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 medida, em Bq.

RQ = rendimento químico percentual da eletrodeposição do padrão de ^{241}Am (%).

Os padrões P_1 , P_2 e P_3 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.

5.6 Determinação da eficiência de contagem beta de ^{226}Ra para a medida de ^{228}Ra

Na voltagem de operação em que foram realizadas as medidas beta total (1.650 V), as partículas alfa e beta emitidas pelo ^{226}Ra e seus descendentes, são detectadas juntamente com as partículas beta emitidas pelo ^{228}Ac (1,2 MeV; 2,1 MeV). Deste modo, obtém-se uma taxa de contagem beta total relativa a ^{226}Ra e filhos e ^{228}Ac , fazendo-se necessário determinar uma eficiência de contagem beta para ^{226}Ra 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 ^{226}Ra foi determinada a partir da medida beta total de amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ obtidas com a adição de um padrão de ^{226}Ra . 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 ^{228}Ra (40 keV).

A eficiência beta para ^{226}Ra foi determinada pela expressão:

$$EF \beta (^{226}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{A_{\text{corr}}(^{226}\text{Ra}) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (18)$$

Onde:

$EF\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total para ^{226}Ra (cps dps^{-1}).

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

Bg = background beta do detector (cpm).

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

RQ = rendimento químico percentual (%).

Para fins de calibração, foram preparadas 3 amostras de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ com atividades de cerca de 200 mBq, realizando-se 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.

5.7 Determinação da eficiência de contagem beta de ^{228}Ra

A eficiência beta para ^{228}Ra foi determinada pela medida 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 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:

$$EF \beta (^{228}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{A_{\text{corr}}(^{228}\text{Ra}) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (19)$$

Em que:

$EF\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta para ^{228}Ra (cps dps^{-1}).

Bg = background beta (cpm).

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

RQ = rendimento químico percentual (%).

Para a calibração foram preparadas 3 amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, obtidas de acordo com o procedimento descrito no item 5.4, 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.

5.8 Determinação das concentrações de salinidade e nutrientes dissolvidos nas amostras de água subterrânea e água de superfície

As amostras de água subterrânea e de água de superfície destinadas à determinação das concentrações dos nutrientes dissolvidos principais (nitrito, nitrato, fosfato e silicato) e salinidade foram coletadas com o auxílio de um frasco de Niskin de 5 L de capacidade e transferidas para um frasco de polietileno de 500 mL e um frasco de vidro de 500 mL. As amostras destinadas à determinação de nutrientes foram congeladas e encaminhadas para análise no Laboratório de nutrientes, micronutrientes e traços no mar – LABNUT (IOUSP/SP), seguindo as metodologias descritas por Grasshoff *et al.* (1983) e Braga (1998).

5.8.1 Salinidade

As salinidades foram determinadas a partir de um salinômetro indutivo de marca Beckman - RS-10 (Grasshoff *et al.*, 1983).

5.8.2 Nitrato

Existem diversos métodos para a análise do nitrato dissolvido como a polarografia, a eletrólise e outros. O melhor método para trabalhar com água do mar é o que está baseado na redução do nitrato à nitrito e a conseqüente formação do composto diazo, prosseguindo a análise para a determinação do nitrito, obtendo-se assim, o valor do nitrito total que por subtração do valor de nitrito inicial, antes da redução, fornece o valor de nitrato. A redução é feita com a utilização de uma coluna de cádmio cuperizado.

O nitrato prevalece como íon na água do mar. A redução do nitrato à nitrito ocorre com a utilização de um redutor de cádmio cuperizado sob condições ajustadas, aonde o nitrato passa a ser quantitativamente convertido à nitrito.



A eficiência da redução do nitrato à nitrito depende do metal utilizado, do pH da solução e da atividade da superfície a do metal. Uma reação, em solução alcalina, ou com um metal cuja superfície esteja inativa não reduz de modo eficiente o nitrato. Soluções muito ácidas ou com metal altamente eletronegativo, ou com superfície muito ativa, resultam em redução além do estágio nitrito. Em ambos os casos, a análise resultaria em baixos valores de nitrato.

Para a determinação de nitrato, as amostras foram processadas segundo o método descrito por Treguer e Lê Corre (1975), com modificações descritas em Braga, utilizando-se o equipamento automático Technicon Auto-Analyzer II. Por diferença do valor obtido na análise de nitrito, temos o valor real da concentração de nitrato. A precisão do método utilizado foi de 0,1 %.

5.8.3 Nitrito

Todos os métodos para a determinação fotométrica do nitrito em água do mar, estão baseados na reação do nitrito com uma amina aromática, a sulfanilamida (AS), em meio ácido formando o íon diazônico. Este reage com uma segunda amina aromática formando um composto colorido, o diazo, cuja quantidade formada é proporcional à concentração de nitrito presente na amostra analisada.

A avaliação do teor de nitrito nas amostras baseia-se no método descrito em Treguer e Lê Corre (1975) utilizando-se o aparelho automático Technicon Auto-Analyzer II. A precisão do método utilizado foi de 0,02 %.

5.8.4 Fosfato

O fósforo, bem como o nitrogênio, é um constituinte da matéria orgânica viva e como tal, ele apresenta um ciclo onde pode estar presente sob formas orgânicas e inorgânicas. De um modo geral, o fósforo encontra-se no meio marinho sob a forma de compostos orgânicos em suspensão ou em solução, sob a forma de fosfatos inorgânicos insolúveis (tais como fosfato de cálcio e de ferro) ou sob a forma de fosfatos solúveis, principalmente como íons HPO_4^{-2} e PO_4^{3-} .

A maioria dos métodos de determinação do fosfato na água do mar, baseiam-se na reação desses íons com um reagente contendo molibdato, em meio ácido, produzindo um complexo: o fosfomolibdato. Neste método, ocorre uma reação quantitativa do fosfato com os íons molibdato, catalisada pelo antimônio, formando inicialmente um complexo amarelado que é reduzido a um composto azul, por ação do ácido ascórbico.

A avaliação do fosfato baseia-se no procedimento descrito por Grasshoff *et al.* (1983). As análises do fosfato foram feitas utilizando-se o espectrofotômetro digital Gênesis II, da marca Bauch & Lomb. A precisão do método utilizado foi de 0,02 %.

5.8.5 Silicato

O silício é encontrado na água do mar sob a forma de silício dissolvido e também sob a forma particulada. Provavelmente, a principal forma dissolvida seja o ácido silícico: HSi(OH)_4 . O silício particulado é proveniente de estruturas extra-celulares das diatomáceas, silicoflagelados e radiolários vivos e mortos, sendo então chamado de silício particulado biogênico. O silício inorgânico é encontrado sob várias formas minerais como quartzos, feldspatos e na constituição de minerais argilosos e é chamado de silício não-biogênico. Grande parte do silício que atinge o mar é transportado pelas águas dos rios, pela atmosfera, pela erosão de rochas e pelos sedimentos oceânicos.

A determinação dos compostos de silício dissolvidos encontradas em águas naturais baseia-se na formação de um complexo amarelo, o ácido silicomolibdico após o tratamento da amostra com molibdato. Foram desenvolvidos alguns métodos para transformar o complexo

de cor amarelada em um complexo azul mais intenso. Muitos métodos utilizam redutores orgânicos para a redução deste heteropoliácido. O método descrito foi desenvolvido por Koroleff e apresentado por Grasshoff *et al.* (1983), utilizando como redutor o ácido ascórbico. O ácido oxálico é também utilizado pelas seguintes razões: 1) para reduzir o excesso de molibdato presente, 2) para reduzir a influência do fosfato presente na amostra.

O método empregado para análise do silicato foi descrito por Grasshoff *et al.* (1983). A determinação do silicato foi realizada em um espectrofotômetro digital Gênesis II, da marca Bauch & Lomb. A precisão do método utilizado foi de 0,2 %.

5.9 Determinação das concentrações de Ba dissolvido nas amostras de água subterrânea e água de superfície

Para a determinação das concentrações de Ba dissolvido nas amostras de água subterrânea e de superfície, coletou-se aproximadamente 100 mL de cada amostra. As amostras foram filtradas em membrana poli-sulfonada com porosidade de 0,45 μm para remoção do material particulado e em suspensão (até 8 h após a amostragem), sendo transferidas a seguir para frascos de polietileno previamente limpos e aciduladas com HNO_3 ultrapuro ($\text{pH} \leq 1,5$).

A concentração de Ba dissolvido foi determinada nas amostras por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) no Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC – CNEN/MG), utilizando-se o espectrômetro Jarrel Ash 975. A concentração mínima detectável para o bário foi de 0,015 ($\mu\text{g g}^{-1}$) e a incerteza relatada foi menor que 5 %.

5.10 Análise das amostras de sedimentos dos rios por espectrometria gama

O método de espectrometria gama consiste da detecção da radiação gama emitida pelos núclídeos naturalmente presentes na amostra. O fóton emitido pelas amostras interage com o detector para produzir um pulso. Cada pulso é amplificado, analisado e distribuído de acordo com a altura do pulso, produzindo um histograma de contagens por unidade de energia, dos fótons incidentes. Este histograma constitui o espectro da amostra e à medida que as contagens vão se acumulando os picos podem ser identificados por sua energia e, desta forma, os

nuclídeos também são identificados e quantificados, uma vez que o sistema tenha sido calibrado (Gilmore e Hemingway, 1995).

A espectrometria gama é um método não-destrutivo e multielementar que tem sido amplamente empregado em estudos ambientais (Assadov *et al.*, 2001; Kohler *et al.*, 2000; Papachristodoulou *et al.*, 2003; Ribeiro *et al.*, 2001).

Para a análise dos sedimentos dos rios por espectrometria gama, 14 amostras foram coletadas: Perequê-Mirim, Itamambuca, Fazenda, Mococa, Escuro, Capricórnio, Juqueriquerê, Picinguaba, Maranduba, Indaiá, Perequê-Açú, Promirim, Puruba/ Quiririm e Tabatinga. As amostras foram acondicionadas em frascos de acrílico e seladas. As medidas foram realizadas em um detector de germânio hiperpuro modelo GMX-25190P, apresentando 25 % de eficiência relativa, marca Ortec com eletrônica associada, por 120.000 s. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Gama do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo – IOUSP.

O sistema de detecção foi calibrado em eficiência e energia utilizando-se como padrão uma amostra de solo EPA (1204) fornecida pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). Para tanto, utilizou-se uma porção do solo seco, preparado da mesma maneira que as amostras na granulometria de 115 mesh. O controle de qualidade do espectrômetro gama utilizado foi realizado três vezes por ano, participando-se de um Programa Nacional de Intercomparação (PNI), coordenado pelo IRD. A determinação da radiação de fundo do detector foi realizada utilizando-se a mesma geometria de contagem das amostras (um porta-amostra de acrílico preenchido com água do Milli-Q) por um período de 300.000 s.

Os espectros gama obtidos foram analisados com o programa WinnerGamma na plataforma do Inter Winner (versão TM 6,0 – Ortec). Para a determinação da atividade das amostras foi utilizada a seguinte equação:

$$\text{Atividade (Bq kg}^{-1}\text{)} = \frac{(\text{ÁREA} - \text{BG})}{\gamma\% \cdot ef \cdot t \cdot m} \quad (21)$$

Onde:

ÁREA = área líquida do fotopico (contagem).

BG = radiação de fundo do fotopico (contagem).

γ = intensidade relativa do fotopico (%).

ef = eficiência do detector na energia (cps dps⁻¹).

t = tempo de contagem (s).

m = massa da amostra (kg).

5.10.1 Cálculo do limite inferior de detecção da espectrometria gama

O limite inferior de detecção (LID), para a espectrometria gama, foi determinado pela medida da contagem de água Milli-Q, na mesma geometria de contagem das amostras, segundo a equação (USNRC, 1980):

$$\text{LID} = \frac{4,66 \cdot S_b}{T \cdot \eta \cdot \gamma \cdot M} \quad (22)$$

Onde:

LID = limite inferior de detecção.

S_b = desvio padrão da contagem da radiação de fundo.

T = tempo de medida (s).

η = eficiência de contagem (cps dps⁻¹).

γ = intensidade do fotopico.

M = massa da amostra (kg).

4,66 = valor que corresponde a um risco pré-determinado de que existe um certo nível de atividade na amostra, quando na realidade não existe e de que não existe atividade presente na amostra quando na realidade existe, considerando um nível de confiança de 95 %.

5.11 Determinação das atividades dos isótopos de U e Th por espectrometria alfa em amostras de água subterrânea e dos rios

Para os propósitos deste estudo, determinou-se as concentrações de atividade dos isótopos naturais de U e Th em algumas amostras de água de superfície e de água subterrânea. Estes isótopos são os elementos precursores dos isótopos naturais de Ra e não haviam na literatura dados disponíveis a respeito destas concentrações. Estes ensaios foram realizados seqüencialmente no laboratório de Radioquímica do Colab, na CNEN em Poços de Caldas, utilizando-se a técnica de troca-iônica com resinas específicas para estes actinídeos, da marca Eichrom. Este método seqüencial oferece excelentes resultados, é rápido e confiável, além de ter custo baixo e maior eficiência, quando comparado às técnicas tradicionais como troca-iônica convencional, extração por solventes e/ ou precipitação.

A resina UTEVA é utilizada para separação dos isótopos de urânio, enquanto a resina TEVA é usada para separação dos isótopos de tório. Após a separação através destas resinas, os isótopos de urânio e tório são analisados por espectrometria alfa, em um detector semi-condutor do tipo de barreira de superfície, com baixa radiação de fundo.

No caso da separação dos isótopos de urânio, os actinídeos com energias das partículas alfa não resolvidas como ^{241}Am e ^{238}Pu ou ^{237}Np e ^{234}U devem ser quimicamente separados para permitir a análise. A metodologia proposta permite uma separação eficaz destes isótopos interferentes.

As amostras de água foram concentradas através da técnica de precipitação com fosfato de cálcio, para remoção dos actinídeos. Traçadores químicos foram utilizados para monitorar os rendimentos químicos e corrigir os resultados para melhorar sua precisão e exatidão. A preparação da amostra se inicia com filtração através de um filtro de 0,45 μm . Para a realização destes ensaios, 1 L de amostra foi utilizado (ou o suficiente para atingir o limite de detecção necessário). A seguir a amostra foi acidulada até pH 2 com ácido nítrico concentrado. Os traçadores apropriados foram adicionados após a acidificação da amostra. Hidróxido de sódio foi utilizado juntamente com fenolftaleína para monitorar o pH e formar um precipitado de fosfato de cálcio, a partir de nitrato de cálcio e hidróxido de amônio.

Nos casos em que o volume de amostra foi muito grande para o processo de centrifugação, deixou-se o precipitado decantar lentamente. O precipitado foi então dissolvido em ácido nítrico e evaporado. O material resultante foi re-dissolvido com ácido nítrico 3 M e a separação dos isótopos de urânio e tório foi feita através da utilização de uma coluna contendo as resinas UTEVA e TEVA, respectivamente, conforme a FIG. 17 apresentada a seguir.

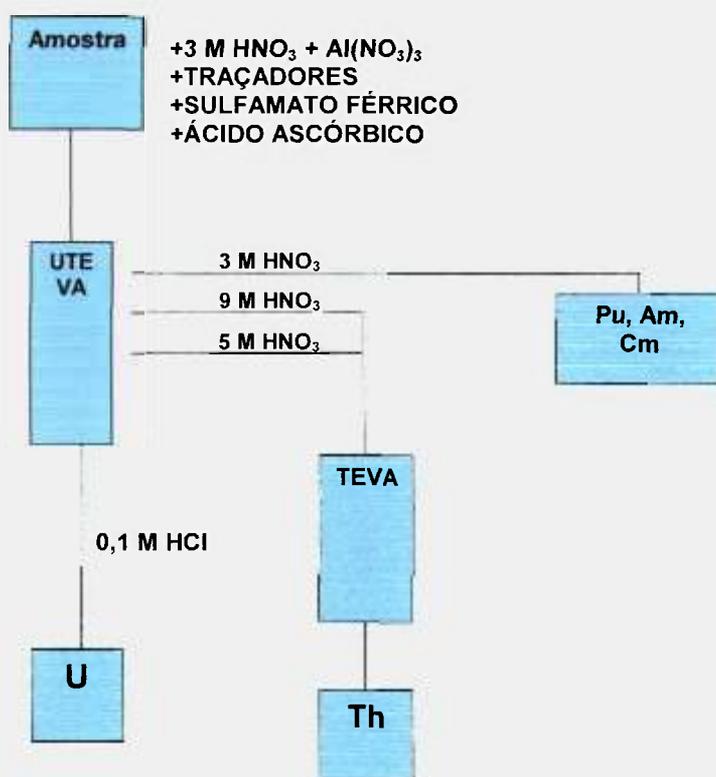


FIGURA 17 - Esquema de separação dos radionuclídeos U e Th, utilizando-se as resinas UTEVA e TEVA.

Os radionuclídeos obtidos através do método de separação acima foram a seguir eletrodepositados em uma plaqueta de prata, utilizando-se uma solução de sulfato. Uma corrente de 2 A foi aplicada durante 1 hora

Para a eletrodeposição do urânio o seguinte procedimento foi realizado: a amostra foi retomada com 3 gotas de ácido sulfúrico 3 M e 3 ml de sulfato de amônio 0,8 M, e então aquecida na chapa até que a amostra se desgrudasse da parede do béquer. Após o resfriamento, 2 gotas de azul de timol (viragem da cor da solução para rosa) foram adicionadas, sob agitação. A amostra foi transferida para a célula de eletrodeposição com 3 ml de sulfato de amônio + 2 ml de sulfato de amônio para lavagem do béquer. A seguir, hidróxido de amônio foi adicionado até a viragem para amarelo (± 2 gotas). Uma corrente de 1,2 A foi aplicada durante 1 hora, conforme descrito anteriormente. Finalmente, 1 ml de hidróxido de amônio foi adicionado e a amostra foi deixada na célula de eletrodeposição por mais 1 minuto. A solução foi descartada e a plaqueta de prata foi lavada com álcool etílico 80 %.

A análise do urânio eletrodepositado foi realizada em um espectrômetro alfa com detector de barreira de superfície, utilizando-se ^{232}U como traçador para monitorar o rendimento químico e corrigir os resultados, garantindo-se assim uma melhor precisão e exatidão da análise.

Para a eletrodeposição do tório o seguinte procedimento foi realizado: 0,3 ml de ácido sulfúrico concentrado, 1 ml de sulfato de sódio 0,3 M e 2 ml de água deionizada foram adicionados à amostra, que foi aquecida até que se desgrudasse das paredes do béquer. A amostra foi resfriada e a acidez foi ajustada, adicionando-se 2 gotas de azul de timol. Adicionou-se 1 ml de hidróxido de amônio concentrado até viragem para a cor amarela. A amostra foi então transferida para a célula de eletrodeposição. Adicionou-se 5 ml de ácido sulfúrico 1 % até que uma cor lilás fosse obtida. A seguir, hidróxido de amônio foi adicionado até que a cor da solução retornasse para amarelo. Ácido sulfúrico 3 M foi adicionado até que uma cor rosa clara fosse obtida. Uma corrente de 1,2 A foi aplicada durante uma hora. Finalmente, 1 ml de hidróxido de amônio foi adicionado e a amostra foi deixada na célula de eletrodeposição por mais 1 minuto. A plaqueta obtida foi analisada em um espectrômetro alfa.

O cálculo das atividades dos isótopos de urânio e tório foram realizados utilizando-se as seguintes expressões:

Cálculo do rendimento químico (RQ):

$$RQ = \frac{(C_s - B_s)}{E_s \times A_s} \quad (23)$$

Onde:

C_s = contagem medida do traçador (cpm).

B_s = contagem da radiação de fundo (cpm).

E_s = eficiência de contagem para o traçador (com dpm^{-1}).

A_s = atividade do traçador (dpm).

Porcentagem de rendimento = $RQ \times 100 \%$.

Cálculo da atividade de cada isótopo:

$$\text{Atividade (dpm g}^{-1}\text{ ou dpm L}^{-1}\text{)} = \frac{S - B}{E \times V \times RQ} \quad (24)$$

Onde:

S = contagem da amostra (cpm).

B = contagem da radiação de fundo (cpm).

E = eficiência da contagem do padrão isotópico (cpm dpm^{-1}).

V = massa ou volume da amostra (g ou L).

RQ = rendimento químico percentual (%).

As incertezas associadas às medidas dos isótopos de urânio e tório foram avaliadas levando-se em conta as principais fontes de incerteza relacionadas à espectrometria alfa, tais como: método de preparação apropriado, atividade do traçador, qualidade da fonte, estatísticas da contagem, correções para decaimento, radiação de fundo e branco.

As FIG. 18 e 19 apresentadas a seguir mostram espectros típicos para isótopos de tório e urânio analisados por espectrometria alfa.

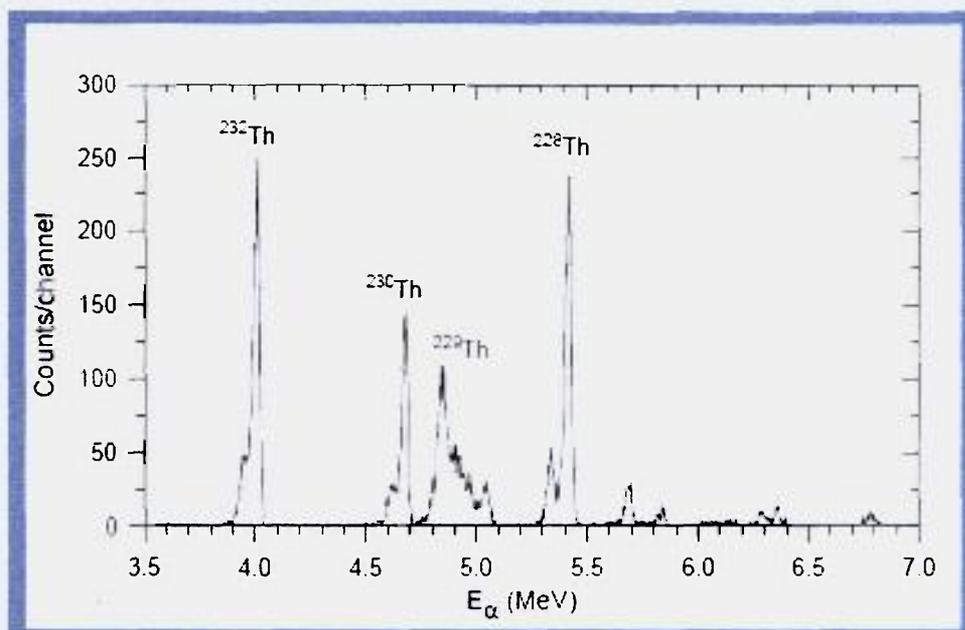


FIGURA 18 - Espectro alfa típico para isótopos de tório.

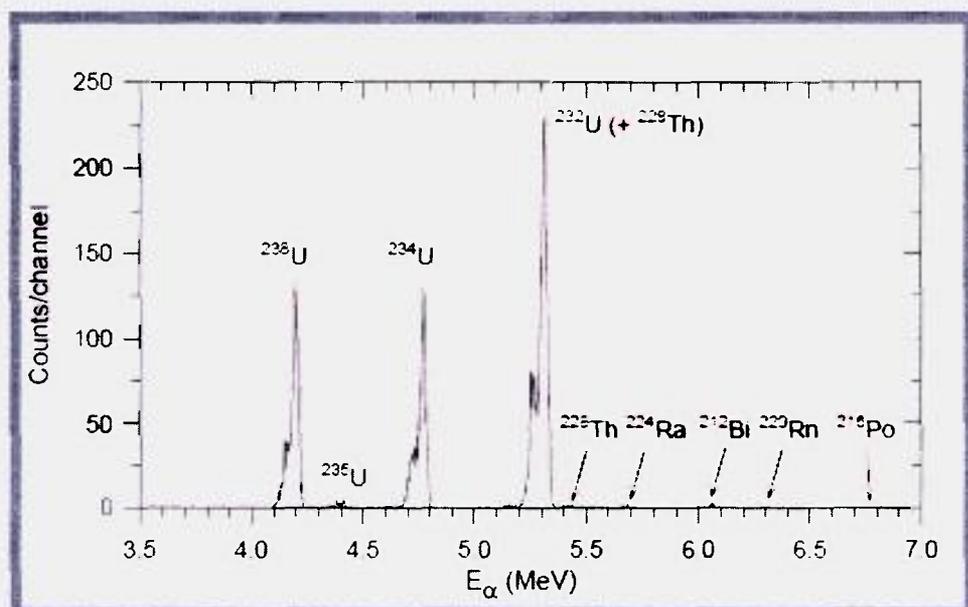


FIGURA 19 - Espectro alfa típico para isótopos de urânio.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a realização das medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra nas amostras de água estudadas neste trabalho, foram calibrados 4 sistemas de detecção no equipamento RAdCC Sys, de coincidências atrasadas. As voltagens de operação dos sistemas foram de 970 V (sistema 1), 850 V (sistema 2), 900 V (sistema 3) e 1040 V (sistema 4).

A radiação de fundo das 4 células de cintilação alfa variaram de 0,543 a 2,16 cpm para as 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 . Os quatro sistemas foram calibrados utilizando-se duas colunas de fibras de acrílico- MnO_2 , nas quais soluções de referência de ^{232}Th e ^{227}Ac foram percoladas. As eficiências totais dos processos 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 a eficiência beta total para os filhos do ^{226}Ra e beta total para o ^{228}Ra , obtidas no detector proporcional de fluxo gasoso Berthold LB 770 a partir da medida de soluções de referência destes isótopos, são apresentadas na TAB. 6. A eficiência de contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra variou de 26 a 29 %, enquanto a eficiência beta total para a quantificação de ^{228}Ra variou de 41 a 44 %. 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.

As coordenadas geográficas, as concentrações de atividade de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , Ba dissolvido, radionuclídeos em sedimentos, salinidades, razões de atividade $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ e $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, concentrações de nitrito, nitrato, fosfato, silicato e isótopos de U e Th são apresentadas a seguir nas TAB. 7 a 39, respectivamente. As FIG. 20 a 90 apresentadas após as tabelas compilam os resultados das distribuições dos isótopos naturais de rádio nas amostras de água de superfície e subterrânea, assim como suas distribuições em função das concentrações de nutrientes e da salinidade.

TABELA 6 – Eficiências de contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra , eficiências beta total para os filhos do ^{226}Ra e beta total para ^{228}Ra determinadas no detector proporcional de fluxo gasoso Berthold LB 770.

Detector	EF α ^{226}Ra (cps dps $^{-1}$)	EF β ^{226}Ra (cps dps $^{-1}$)	EF β ^{228}Ra (cps dps $^{-1}$)
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

A metodologia foi validada através da participação em um teste de proficiência organizado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), dentro do programa “Analytical Quality Control Services (AQCS)”, chamado “Interlaboratory Study on Determination of Radium and Uranium Radionuclides in Water”, realizado em Janeiro de 2003. Um total de seis amostras de água (3 naturais e 3 sintéticas) foram diluídas com água purificada Milli-Q. As concentrações de ^{226}Ra presentes nestas amostras foram determinadas utilizando-se a metodologia de co-precipitação descrita anteriormente. As incertezas foram inferiores a 5%. A avaliação final dos resultados reportados nesta intercomparação indicou que eles tiveram boa concordância com os valores de referência estabelecidos pela IAEA e não foram influenciados por erros sistemáticos, tanto para as amostras com baixa atividade quanto para as de alta atividade de ^{226}Ra .

TABELA 7 – Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Abril de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade
Escuro	10/Abr/07	46	S 23°29.482'	W 45°09.846'	12,160
Maranduba	10/Abr/07	47	S 23°32.729'	W 45°13.978'	13,382
Mococa	10/Abr/07	22	S 23°34.289'	W 45°12.639'	1,095
Perequê – Mirim	10/Abr/07	46	S 23°29.281'	W 45°06.400'	0,035
Tabatinga	10/Abr/07	46	S 23°34.667'	W 45°16.496'	1,253

TABELA 8 – Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 10/ Abril/ 2007.

Amostra	^{223}Ra ⁽¹⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra ⁽¹⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra ⁽²⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra ⁽²⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Nitrito ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nitrato ⁽⁴⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fosfato ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Silicato ⁽⁵⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Escuro	60	1986	$0,3 \times 10^{-1}$	411	1819	4,4	4,1	0,11	6,16	0,29	16,13
Maranduba	152	3785	$0,4 \times 10^{-1}$	520	1967	3,8	3,5	0,16	6,37	0,39	13,21
Mococa	< LID	17	-	256	1412	5,5	5,2	0,55	15,12	0,76	72,13
Perequê - Mirim	1	30	$0,2 \times 10^{-1}$	200	1533	7,7	6,7	0,43	27,51	0,98	80,16
Tabatinga	15	658	$0,2 \times 10^{-1}$	336	1603	4,8	3,5	0,33	12,73	0,68	58,33

⁽¹⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

⁽²⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

⁽³⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato e fosfato é de 2%.

⁽⁴⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

⁽⁵⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 9 – Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Capricórnio	07/Mai/07	45	S 23°37.287'	W 45°21.417'	1,398	-
Escuro	07/Mai/07	56	S 23°29.455'	W 45°09.871'	29,656	27,0
Juqueriquerê	07/Mai/07	56	S 23°34.287'	W 45°17.639'	2,423	23,0
Maranduba	07/Mai/07	34	S 23°32.733'	W 45°13.978'	12,340	28,0
Mococa	07/Mai/07	56	S 23°34.266'	W 45°17.679'	1,888	28,0
Perequê - Mirim	07/Mai/07	57	S 23°29.290'	W 45°06.362'	0,073	22,0
Tabatinga	07/Mai/07	56	S 23°34.659'	W 45°16.510'	0,153	24,0

TABELA 10 – Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 07/ Maio/ 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Nitrito (3) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nitrato (4) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fosfato (3) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Silicato (5) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Capricórnio	33	634	$0,5 \times 10^{-1}$	425	2172	5,1	<1,4	0,01	0,64	0,06	46,50
Escuro	93	1618	$0,6 \times 10^{-1}$	169	1364	8,1	4,0	0,09	1,22	0,10	9,47
Juqueriquerê	14	523	$0,3 \times 10^{-1}$	201	1603	8,0	4,8	0,12	16,86	0,60	51,03
Maranduba	112	3150	$0,4 \times 10^{-1}$	294	1835	6,2	4,6	0,15	7,68	0,34	19,06
Mococa	243	5575	$0,4 \times 10^{-1}$	705	3033	4,3	4,4	0,96	29,34	1,13	68,01
Perequê - Mirim	4	756	$0,1 \times 10^{-1}$	254	1499	5,9	3,5	0,54	27,67	0,86	82,94
Tabatinga	25	670	$0,4 \times 10^{-1}$	346	1510	4,3	5,5	0,24	12,56	0,70	69,87

(1) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.(2) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato e fosfato é de 2%.

(4) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 11 – Localização das amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Fonte Domingas Dias	07/Mai/07	10	S 23°29.516'	W 45°08.924'	0,012	22,0
Praia Perequê - Mirim	07/Mai/07	10	S 23°29.290'	W 45°06.362'	-	22,0

TABELA 12 – Concentrações dos isótopos naturais de Ra de meias-vidas longas, as respectivas razões de atividades $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, e Ba dissolvido observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 07/ Maio / 2007.

Amostra	^{226}Ra ⁽¹⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra ⁽¹⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Fonte Domingas Dias	537	2337	4,4	4,0
Praia Perequê - Mirim	100	1456	14,6	5,7

⁽¹⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

TABELA 13 – Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Fazenda	17/Mai/07	68	S 23°21.389'	W 44°51.785'	1,391	27,5
Indaiá	17/Mai/07	44	S 23°24.964'	W 45°03.282'	6,373	25,0
Itambuoca	17/Mai/07	44	S 23°24.345'	W 45°00.582'	2,423	24,0
Picinguaba	17/Mai/07	57	S 23°22.063'	W 44°50.177'	34,466	25,0
Puruba/Quiririm	17/Mai/07	55	S 23°20.964'	W 44°55.589'	34,626	24,0
Promirim	17/Mai/07	55	S 23°22.658'	W 44°57.735'	0,029	21,0

TABELA 14 – Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 17/ Maio / 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	Ba (µg g ⁻¹)	Nitrito ⁽³⁾ (µmol L ⁻¹)	Nitrato ⁽⁴⁾ (µmol L ⁻¹)	Fosfato ⁽³⁾ (µmol L ⁻¹)	Silicato ⁽⁵⁾ (µmol L ⁻¹)
Fazenda	52	1472	$0,3 \times 10^{-1}$	419	1541	3,7	<1,4	0,10	4,86	0,10	60,28
Indaiá	86	2208	$0,4 \times 10^{-1}$	336	1643	4,9	4,6	0,11	12,69	0,47	37,50
Itambuoca	98	2029	$0,5 \times 10^{-1}$	386	1746	4,5	4,4	0,20	10,25	0,21	59,70
Picinguaba	33	577	$0,6 \times 10^{-1}$	240	1424	59,3	8,2	0,00	0,13	0,02	13,16
Puruba/Quiririm	62	1102	$0,6 \times 10^{-1}$	172	1574	9,2	5,8	0,04	1,00	0,08	11,94
Promirim	24	992	$0,2 \times 10^{-1}$	292	1119	3,8	4,8	0,14	12,14	0,22	107,95

⁽¹⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

⁽²⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

⁽³⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito e fosfato é de 2%.

⁽⁴⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

⁽⁵⁾ – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 15 – Localização das amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Praia da Fazenda	17/Mai/07	57	S 23°29.515'	W 45°08.924'	0,012	24,5
Promirim	17/Mai/07	10	S 23°22.648'	W 44°57.978'	-	-

TABELA 16 – Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 17/ Maio/ 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Nitrito ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nitrato ⁽⁴⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fosfato ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Silicato ⁽⁵⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Praia da Fazenda	1	127	$0,1 \times 10^{-1}$	115	1124	9,8	5,6	0,13	9,53	0,31	91,06
Promirim	-	-	-	226	1123	5,0	4,3	-	-	-	-

(1) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

(2) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito e fosfato é de 2%.

(4) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 17 – Localização das amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em Maio de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Hotel Casarão	29/Mai/07	10	S 23°31.149'	W 45°12.129'	0,044	22,0
Pousada Portal da Cor	29/Mai/07	45	S 23°31.150'	W 45°12.137'	0,458	21,0
Hotel Refúgio do Corsário	29/Mai/07	44	S 23°31.810'	W 45°09.906'	0,033	24,0
Fonte Domingas Dias	29/Mai/07	43	S 23°29.560'	W 45°08.912'	0,020	22,0
Hotel Recanto das Toninhas	29/Mai/07	45	S 23°28.842'	W 45°04.394'	0,031	24,5

TABELA 18 – Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 29/ Maio / 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Nitrito ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nitrato ⁽⁴⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fosfato ⁽⁵⁾ Silicato ⁽⁵⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Hotel Casarão	-	-	-	359	1188	3,3	<1,4	0,07	3,31	1,88 163,79
Pousada Portal da Cor	33	2761	$0,1 \times 10^{-1}$	1017	5832	5,7	5,1	0,08	1,64	0,47 196,37
Hotel Refúgio do Corsário	2	859	$0,2 \times 10^{-1}$	311	1802	5,8	<1,4	-	-	- -
Fonte Domingas Dias	63	1593	$0,4 \times 10^{-1}$	673	1963	2,9	4,0	0,07	26,08	0,64 143,41
Hotel Recanto das Toninhas	126	664	0,2	620	1568	2,5	<1,4	0,08	1,58	0,59 43,64

(1) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

(2) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito e fosfato é de 2 %.

(4) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 19 – Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Junho de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Escuro	20/Jun/07	57	S 23°29.483'	W 45°09.839'	8,251	23,0
Lagoinha	20/Jun/07	58	S 23°31.238'	W 45°11.376'	1,450	23,0
Maranduba	20/Jun/07	58	S 23°32.729'	W 45°13.988'	7,771	24,0
Mococa	20/Jun/07	58	S 23°34.264'	W 45°17.677'	0,921	23,0
Tabatinga	20/Jun/07	56	S 23°34.663'	W 45°16.489'	2,822	23,0

TABELA 20 – Concentrações dos isótopos naturais de Ra, as respectivas razões de atividades $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, Ba dissolvido e nutrientes observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 20/ Junho / 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Nitrito (3) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nitrato (4) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fosfato (3) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Silicato (5) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Escuro	164	3124	$0,5 \times 10^{-1}$	417	2498	6,0	4,4	0,14	3,72	0,35	36,84
Lagoinha	32	807	$0,4 \times 10^{-1}$	208	1576	7,6	3,8	0,26	8,32	0,43	41,21
Maranduba	267	5501	$0,5 \times 10^{-1}$	560	2219	4,0	4,5	0,16	5,43	0,23	27,67
Mococa	60	1822	$0,3 \times 10^{-1}$	383	1791	4,7	4,0	0,34	11,94	0,15	37,49
Tabatinga	45	1258	$0,4 \times 10^{-1}$	601	1730	2,9	3,5	0,33	9,31	0,86	24,10

(1) – O valor da incerteza para as medições das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

(2) – O valor da incerteza para as medições das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medições das concentrações de nitrito e fosfato é de 2%.

(4) – O valor da incerteza para as medições das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medições das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 21 – Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Junho de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Cocanha	27/Jun/07	59	S 23°34.687'	W 45°19.137'	3,674	21,0
Rio Grande de Ubatuba	27/Jun/07	52	S 23°25.943'	W 45°04.125'	30,159	22,0
Indaiá	27/Jun/07	58	S 23°24.959'	W 45°03.270'	1,919	23,0

TABELA 22 – 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 observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 27/ Junho / 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Nitrito ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nitrato ⁽⁴⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fosfato ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Silicato ⁽⁵⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Cocanha	335	7270	$0,5 \times 10^{-1}$	1424	4058	2,8	0,27	12,01	1,05	40,51
Rio Grande de Ubatuba	75	1935	$0,4 \times 10^{-1}$	114	1664	14,6	0,13	0,42	0,88	3,32
Indaiá	59	1550	$0,4 \times 10^{-1}$	290	1492	5,1	0,18	9,46	0,62	36,45

(1) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.(2) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito e fosfato é de 2%.

(4) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 23 – Localização da amostra de água subterrânea coletada em Ubatuba em Junho de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Fonte Domingas Dias	27/Jun/07	58	S 23°29.560'	W 45°08.912'	0,020	22,0
Praia Maranduba	27/Jun/07	59	S 23°32.325'	W 45°13.724'	0,135	21,0

TABELA 24 – 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 observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 27/ Junho / 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	Nitrito (3) (μmol L ⁻¹)	Nitrato (4) (μmol L ⁻¹)	Fosfato (3) (μmol L ⁻¹)	Silicato (5) (μmol L ⁻¹)
Fonte Domingas Dias	42	1550	$0,3 \times 10^{-1}$	649	2604	4,0	0,06	32,96	0,86	113,71
Praia Maranduba	3	216	$0,1 \times 10^{-1}$	123	1397	11,4	1,99	57,80	0,48	59,36

(1) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

(2) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito e fosfato é de 2%.

(4) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 25 – Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Julho de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Fazenda	05/Jul/07	58	S 23°21.410'	W 44°51.796'	1,394	23,5
Pinguaba	05/Jul/07	58	S 23°22.123'	W 44°50.210'	-	22,0
Promirim	05/Jul/07	57	S 23°22.707'	W 44°57.746'	0,349	19,0
Puruba/Quiririm	05/Jul/07	57	S 23°20.985'	W 44°55.585'	2,146	20,0
Ubatumirim	05/Jul/07	57	S 23°20.310'	W 44°53.199'	4,266	22,0

TABELA 26 – 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 observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 05/ Julho / 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (μmol L ⁻¹)	Nitrito (3) (μmol L ⁻¹)	Nitrato (4) (μmol L ⁻¹)	Fosfato (3) (μmol L ⁻¹)	Silicato (5) (μmol L ⁻¹)
Fazenda	7	501	$0,1 \times 10^{-1}$	153	1529	10,0	0,13	5,32	0,36	56,18
Pinguaba	54	1234	$0,4 \times 10^{-1}$	214	1687	7,9	0,12	2,86	0,23	20,33
Promirim	39	1537	$0,3 \times 10^{-1}$	304	2065	6,8	0,10	9,14	0,12	54,10
Puruba/Quiririm	163	2688	$0,6 \times 10^{-1}$	391	2025	5,2	-	-	-	-
Ubatumirim	103	2041	$0,5 \times 10^{-1}$	275	1968	7,2	0,07	3,47	0,61	50,48

(1) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.(2) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito e fosfato é de 2%.

(4) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 27 – Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Agosto de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Rio Grande de Ubatuba	08/Ago/07	58	S 23°25.946'	W 45°04.136'	24,101	21,0
Indaiá	08/Ago/07	58	S 23°24.957'	W 45°03.276'	16,656	23,0
Itamambuca	08/Ago/07	58	S 23°24.403'	W 45°00.595'	-	20,0

TABELA 28 – 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 observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 08/ Agosto / 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (mBq 100 L ⁻¹)	Nitrato ⁽³⁾ (μmol L ⁻¹)	Nitrito ⁽³⁾ (μmol L ⁻¹)	Nitrato ⁽⁴⁾ (μmol L ⁻¹)	Fosfato ⁽³⁾ (μmol L ⁻¹)	Silicato ⁽⁵⁾ (μmol L ⁻¹)
Rio Grande de Ubatuba	55	1023	$0,5 \times 10^{-1}$	58	1373	23,7	0,10	1,13	0,58	1,79	
Indaiá	59	1480	$0,4 \times 10^{-1}$	228	1836	8,0	0,13	1,45	0,42	7,34	
Itamambuca	49	710	$0,7 \times 10^{-1}$	104	1429	13,7	0,09	0,11	0,32	2,13	

(1) O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

(2) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato e fosfato é de 2%.

(4) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 29 – Localização da amostra de água subterrânea coletada em Ubatuba em Agosto de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Fonte Domingas Dias	08/Ago/07	58	S 23°29.601'	W 45°08.955'	0,015	22,0
Pousada Portal da Cor	08/Ago/07	58	S 23°31.012'	W 45°11.929'	0,351	20,0

TABELA 30 – 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 observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 08/ Agosto / 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ (2)	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (3)	Nitrito (3) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nitrato (4) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fosfato (3) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Silicato (5) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Fonte Domingas Dias	86	1543	$0,6 \times 10^{-1}$	519	2379	4,6	0,08	30,29	0,84	13,88
Pousada Portal da Cor	110	3701	$0,3 \times 10^{-1}$	1090	7009	6,4	0,07	2,36	0,49	130,27

(1) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

(2) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito e fosfato é de 2 %.

(4) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 31 – Localização das amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em Agosto de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Cocanha	15/Ago/07	58	S 23°34.673'	W 45°19.158'	11,734	22,0
Escuro	15/Ago/07	56	S 23°29.458'	W 45°09.863'	23,493	23,0
Mococa	15/Ago/07	56	S 23°34.268'	W 44°17.680'	1,785	23,0
Promirim	15/Ago/07	57	S 23°22.705'	W 44°57.755'	0,471	19,0
Ubatumirim	15/Ago/07	57	S 23°20.310'	W 44°53.203'	3,869	22,0

TABELA 32 – 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 observadas nas amostras de água de superfície coletadas em Ubatuba em 15/ Agosto / 2007.

Amostra	^{223}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra (1) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (2) (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Nitrito ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nitrato ⁽⁴⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fosfato ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Silicato ⁽⁵⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Cocanha	211	6228	$0,3 \times 10^{-1}$	622	2523	4,1	0,10	5,71	0,50	44,53
Escuro	35	868	$0,4 \times 10^{-1}$	107	1578	14,7	0,10	0,46	0,53	2,73
Mococa	120	3192	$0,4 \times 10^{-1}$	533	2440	4,6	-	-	-	-
Promirim	23	1228	$0,2 \times 10^{-1}$	244	1676	6,9	-	-	-	-
Ubatumirim	33	1056	$0,3 \times 10^{-1}$	239	2379	9,9	0,11	2,25	0,30	45,47

(1) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

(2) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito e fosfato é de 2%.

(4) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) – O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 33 – Localização da amostra de água subterrânea coletada em Ubatuba em Agosto de 2007.

Amostra	Data Coleta	Volume (L)	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)
Camping Damásio	15/Ago/07	57	S 23°19.993'	W 44°54.029'	0,098	23,0

TABELA 34 – 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 observadas nas amostras de água subterrânea coletadas em Ubatuba em 15/ Agosto / 2007.

Amostra	^{223}Ra ⁽¹⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	^{224}Ra ⁽¹⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	$^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$	^{226}Ra ⁽²⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	^{228}Ra ⁽²⁾ (mBq 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	Nitrito ⁽³⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nitrato ⁽⁴⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fosfato ⁽⁵⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Silicato ⁽⁵⁾ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Camping Damásio	1	118	$0,1 \times 10^{-1}$	106	1421	13,4	1,41	53,91	0,78	43,24

(1) - O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra é de 10 %.

(2) - O valor da incerteza para as medidas das concentrações de ^{226}Ra é de 5 % e ^{228}Ra é de 8 %.

(3) - O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrito e fosfato é de 2%.

(4) - O valor da incerteza para as medidas das concentrações de nitrato é de 10 %.

(5) - O valor da incerteza para as medidas das concentrações de silicato é de 20 %.

TABELA 35 – Amostras de sedimentos coletadas em rios de Ubatuba para análise por espectrometria gama.

Amostra	Data Coleta	Massa da Amostra (g)
Capricórnio	07/Mai/07	26,98
Escuro	07/Mai/07	25,06
Juqueriquerê	07/Mai/07	27,07
Maranduba	07/Mai/07	29,61
Mococa	07/Mai/07	27,09
Perequê	07/Mai/07	22,89
Tabatinga	07/Mai/07	29,02
Fazenda	17/Mai/07	24,46
Indaiá	17/Mai/07	24,39
Itamambuca	17/Mai/07	25,14
Perequê-Acú	17/Mai/07	25,65
Picinguaba	17/Mai/07	25,07
Promirim	17/Mai/07	26,62
Puruba-Quiririm	17/Mai/07	26,64

TABELA 36 – Concentrações das atividades dos radionuclídeos detectados por espectrometria gama nas amostras de sedimentos de rios coletadas em Ubatuba em 07/Maio / 2007.

Atividade (Bq kg ⁻¹)	Capricórnio	Escuro	Juqueriquerê	Maranduba	Mococa	Perequê	Tabatinga
²¹⁰ Pb	215 ± 24	231 ± 24	212 ± 23	225 ± 30	281 ± 26	271 ± 35	292 ± 31
²³⁴ Th	96 ± 9	90 ± 0	106 ± 25	116 ± 70	145 ± 10	94 ± 28	185 ± 60
²¹⁴ Pb	24 ± 6	15 ± 6	24 ± 1	82 ± 1	66 ± 3	< LID	177 ± 1
²²⁸ Ac	24 ± 5	18 ± 6	24 ± 2	64 ± 6	50 ± 4	84 ± 1	57 ± 9
²⁰⁸ Tl	10 ± 1	10 ± 1	14 ± 1	30 ± 1	31 ± 1	33 ± 2	26 ± 1
²¹⁴ Bi	29 ± 3	25 ± 4	21 ± 4	90 ± 21	86 ± 21	66 ± 8	186 ± 6
¹³⁷ Cs	< LID	35 ± 4	< LID	< LID	< LID	< LID	< LID
⁴⁰ K	1605 ± 30	937 ± 26	1459 ± 29	2008 ± 32	2337 ± 15	1379 ± 36	1060 ± 26
²²⁶ Ra	25 ± 1	18 ± 1	24 ± 0	84 ± 1	65 ± 1	35 ± 2	179 ± 1

TABELA 37 – Concentrações das atividades dos radionuclídeos detectados por espectrometria gama nas amostras de sedimentos de rios coletadas em Ubatuba em 17/Maio / 2007.

Atividade (Bq kg ⁻¹)	Fazenda	Indaia	Itamambuca	Perequê-Açú	Picinguaba	Promirim	Puruba/Quiririm
²¹⁰ Pb	213 ± 29	219 ± 27	111 ± 26	247 ± 28	221 ± 24	199 ± 34	275 ± 24
²³⁴ Th	98 ± 20	93 ± 7	50 ± 36	105 ± 7	130 ± 35	147 ± 6	148 ± 70
²¹⁴ Pb	23 ± 1	39 ± 6	12 ± 3	17 ± 3	31 ± 9	34 ± 9	42 ± 6
²²⁸ Ac	22 ± 6	26 ± 5	20 ± 5	30 ± 5	28 ± 7	34 ± 4	40 ± 4
²⁰⁸ Tl	9 ± 1	13 ± 2	< LID	10 ± 1	11 ± 1	25 ± 1	18 ± 1
²¹⁴ Bi	18 ± 3	14 ± 2	< LID	19 ± 4	23 ± 4	38 ± 6	38 ± 12
¹³⁷ Cs	< LID	< LID	< LID	< LID	< LID	< LID	< LID
⁴⁰ K	1003 ± 26	1353 ± 40	524 ± 31	1251 ± 31	815 ± 24	1604 ± 39	1516 ± 30
²²⁶ Ra	21 ± 1	30 ± 1	< LID	18 ± 1	24 ± 1	37 ± 1	43 ± 1

TABELA 38 – Concentrações dos isótopos de Th e U nas amostras de água de superfície por espectrometria alfa.

Amostra	^{228}Th (mBq L ⁻¹)	^{230}Th (mBq L ⁻¹)	^{232}Th (mBq L ⁻¹)	^{234}U (mBq L ⁻¹)	^{235}U (mBq L ⁻¹)	^{238}U (mBq L ⁻¹)
Indaiá	2,12 ± 0,23	1,80 ± 0,21	0,91 ± 0,15	7,93 ± 0,50	0,30 ± 0,08	7,08 ± 0,47
Escuro	1,95 ± 0,20	0,80 ± 0,12	0,60 ± 0,10	34,9 ± 1,50	1,43 ± 0,14	30,8 ± 1,40
Perequê-Mirim	1,55 ± 0,18	0,38 ± 0,08	0,65 ± 0,09	< 0,14	< 0,24	< 0,28
Puruba/Quiririm	1,97 ± 0,20	0,72 ± 0,12	0,63 ± 0,11	30,9 ± 1,40	1,25 ± 0,12	26,9 ± 1,20
Fazenda	0,88 ± 0,16	< 0,15	0,25 ± 0,06	0,83 ± 0,13	< 0,15	0,62 ± 0,12
Promirim	0,48 ± 0,07	< 0,15	0,23 ± 0,06	< 0,24	< 0,15	< 0,30

TABELA 39 – Concentração dos isótopos de Th e U nas amostras de água subterrânea por espectrometria alfa.

Amostra	^{228}Th (mBq L ⁻¹)	^{230}Th (mBq L ⁻¹)	^{232}Th (mBq L ⁻¹)	^{234}U (mBq L ⁻¹)	^{235}U (mBq L ⁻¹)	^{238}U (mBq L ⁻¹)
Domingas Dias	1,27 ± 0,20	< 0,16	< 0,13	2,06 ± 0,18	< 0,14	1,68 ± 0,16
Perequê-Mirim	1,13 ± 0,17	0,20 ± 0,06	0,30 ± 0,07	< 0,23	< 0,14	< 0,30

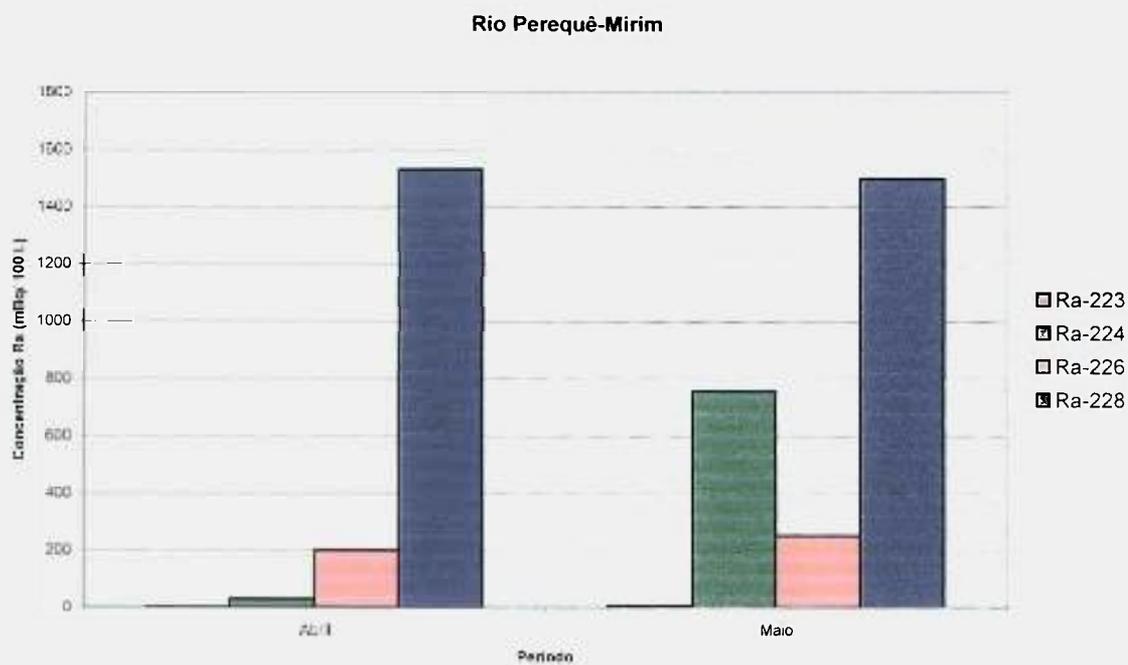


FIGURA 20 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Perequê-Mirim.

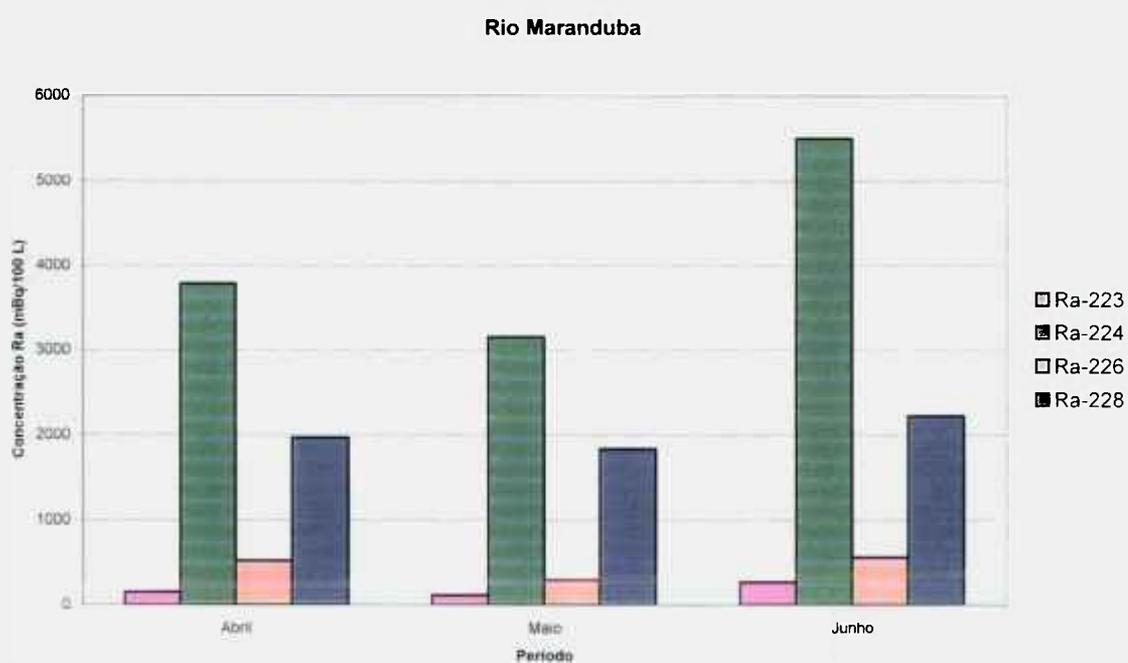


FIGURA 21 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Maranduba.

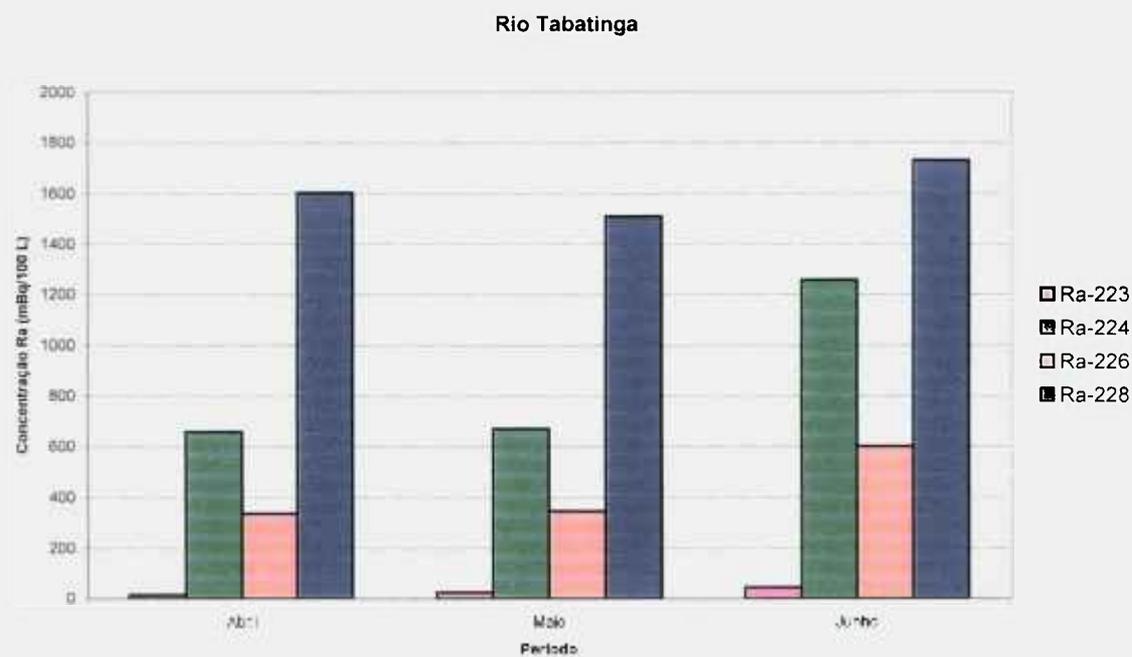


FIGURA 22 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Tabatinga.

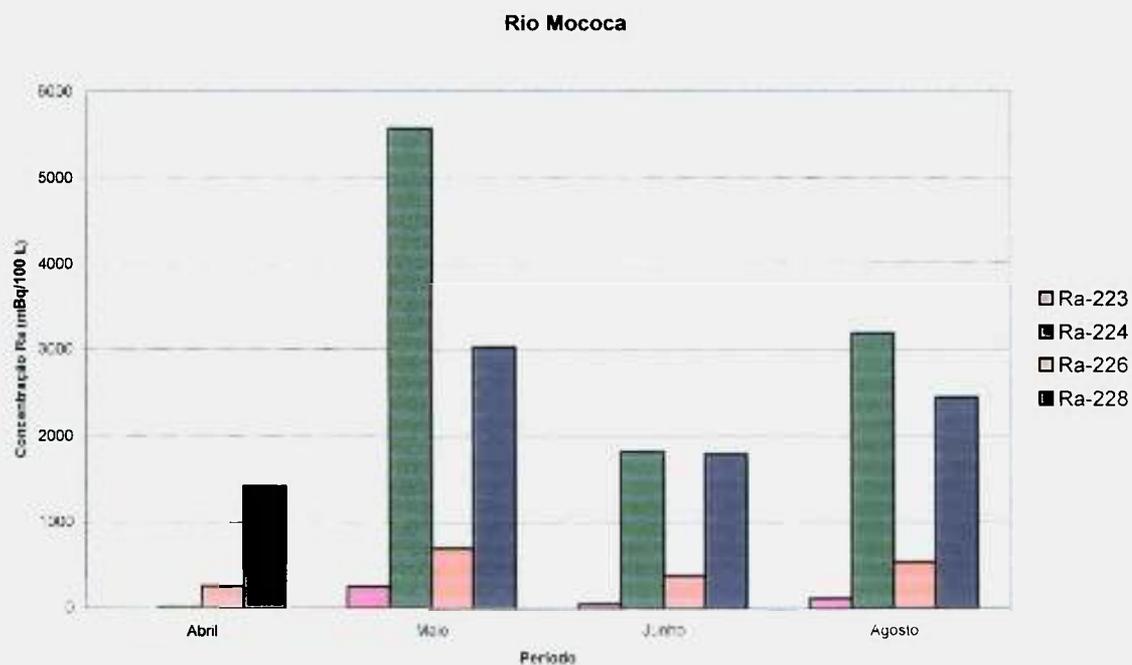


FIGURA 23 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Mococa.

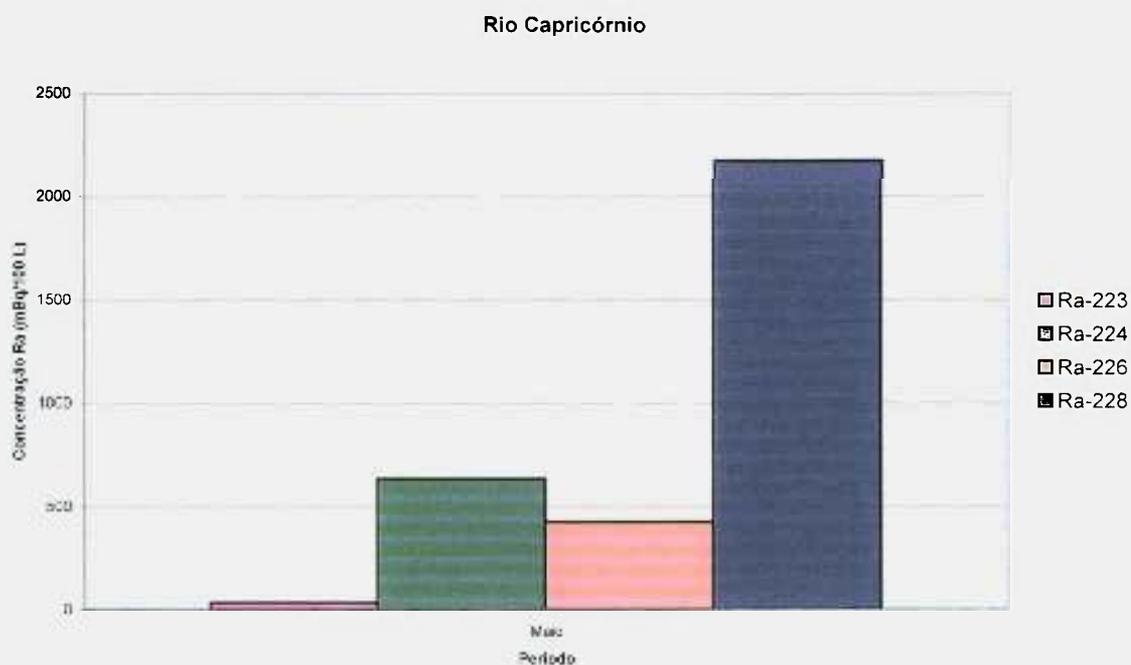


FIGURA 24 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 no Rio Capricórnio.

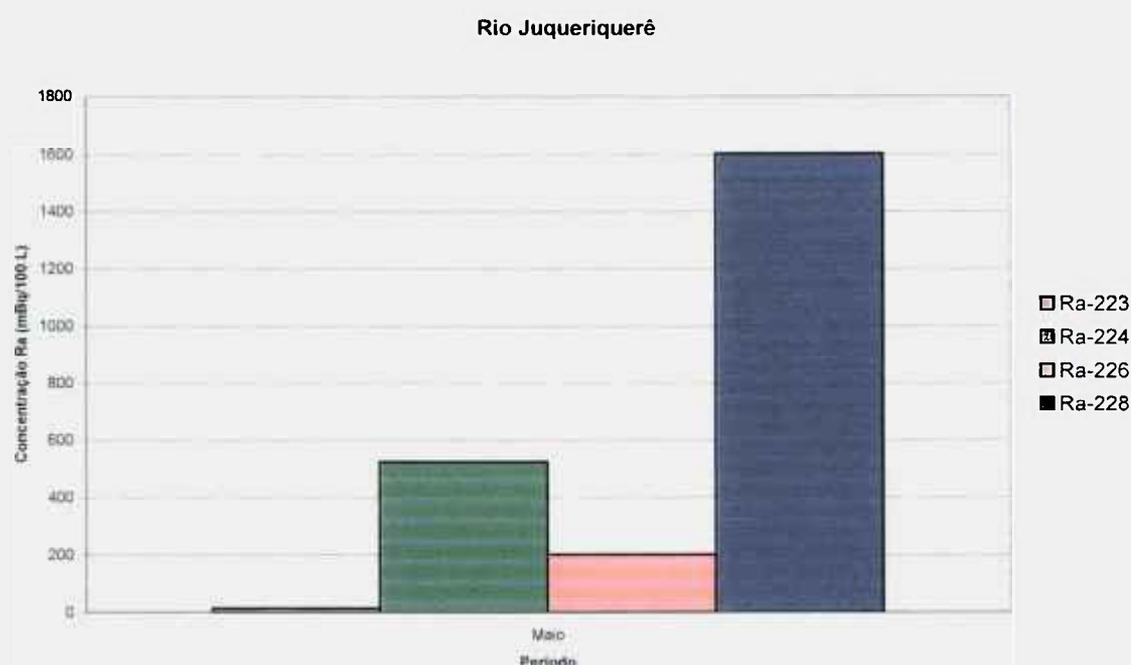


FIGURA 25 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 no Rio Juqueriquerê.

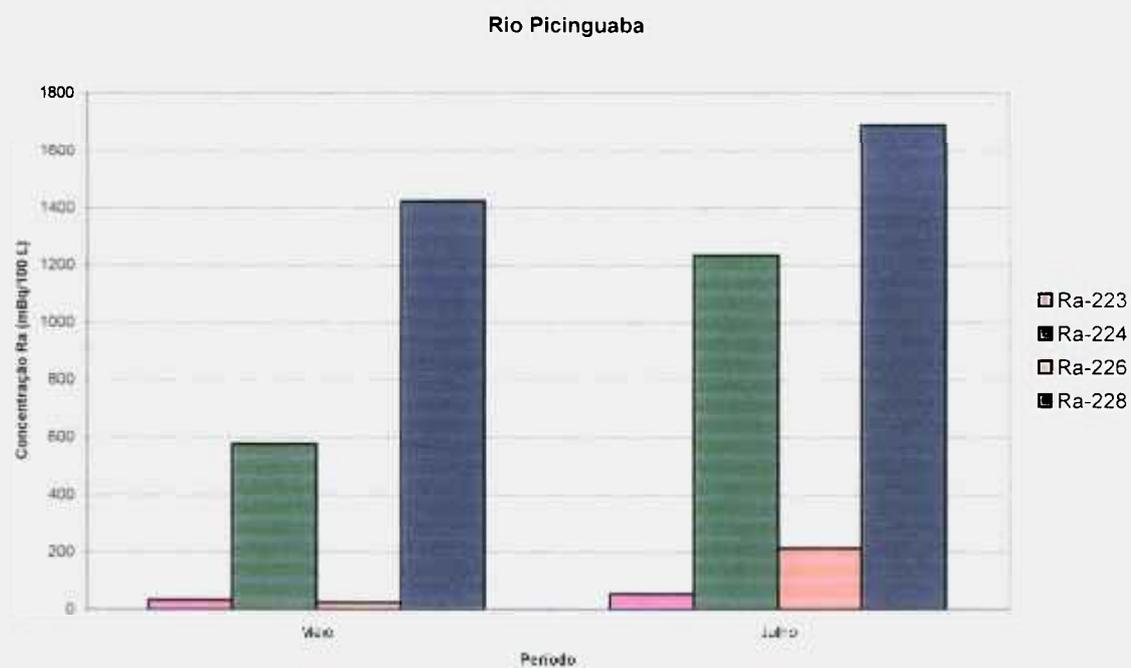


FIGURA 26 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Pinguaba.

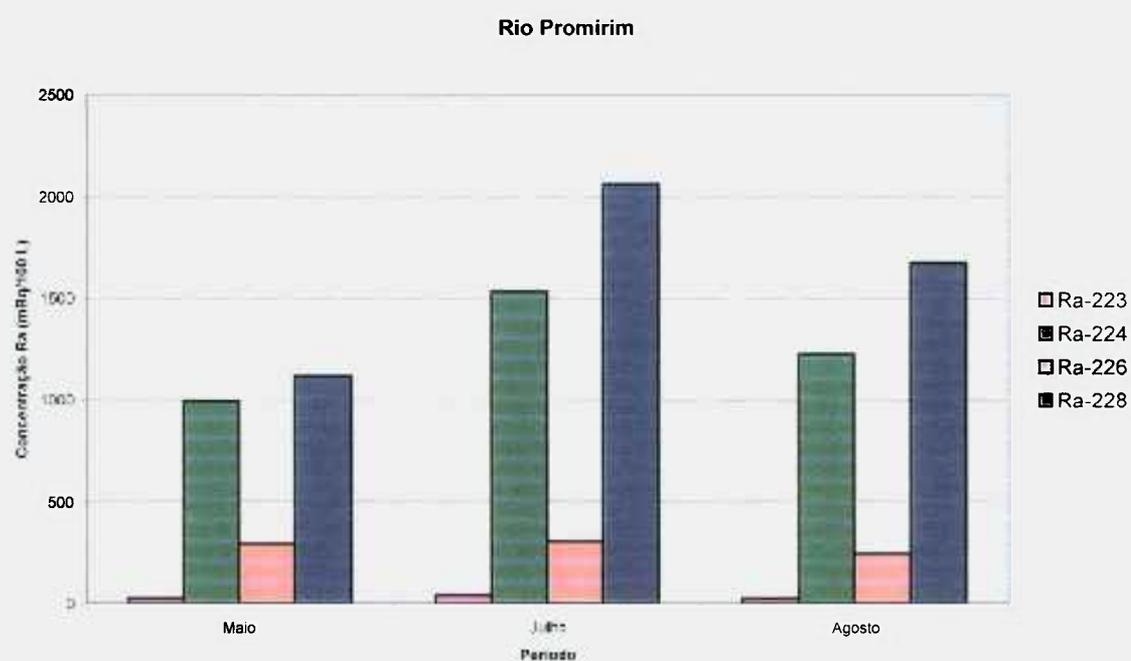


FIGURA 27 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Promirim.

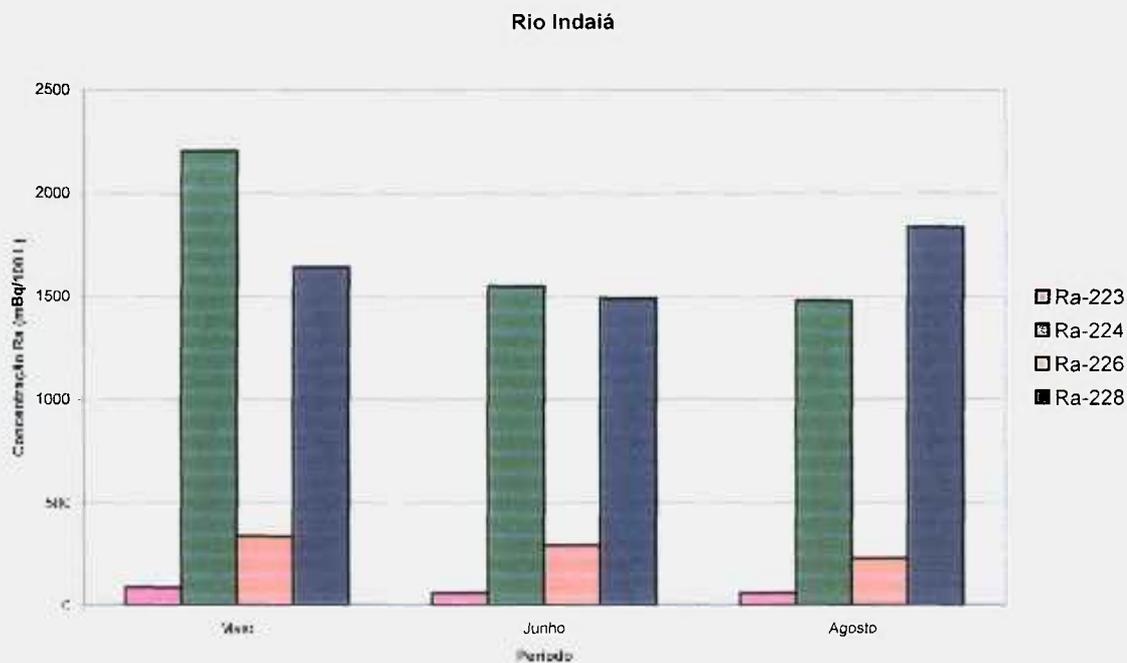


FIGURA 28 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Indaiá.

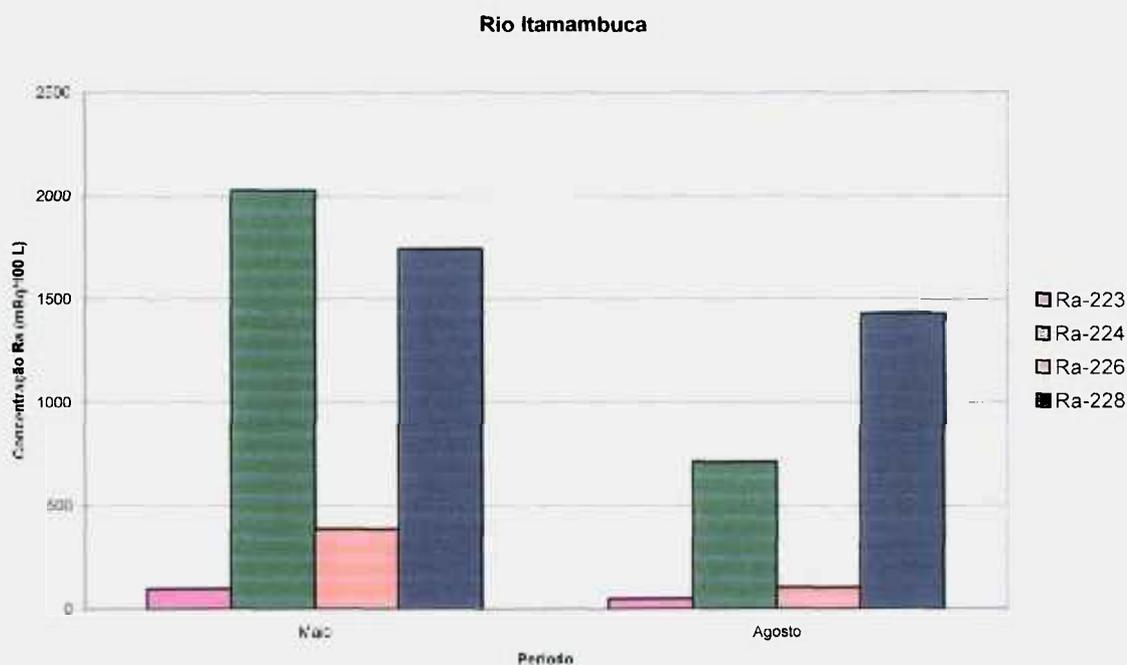


FIGURA 29 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Itamambuca.

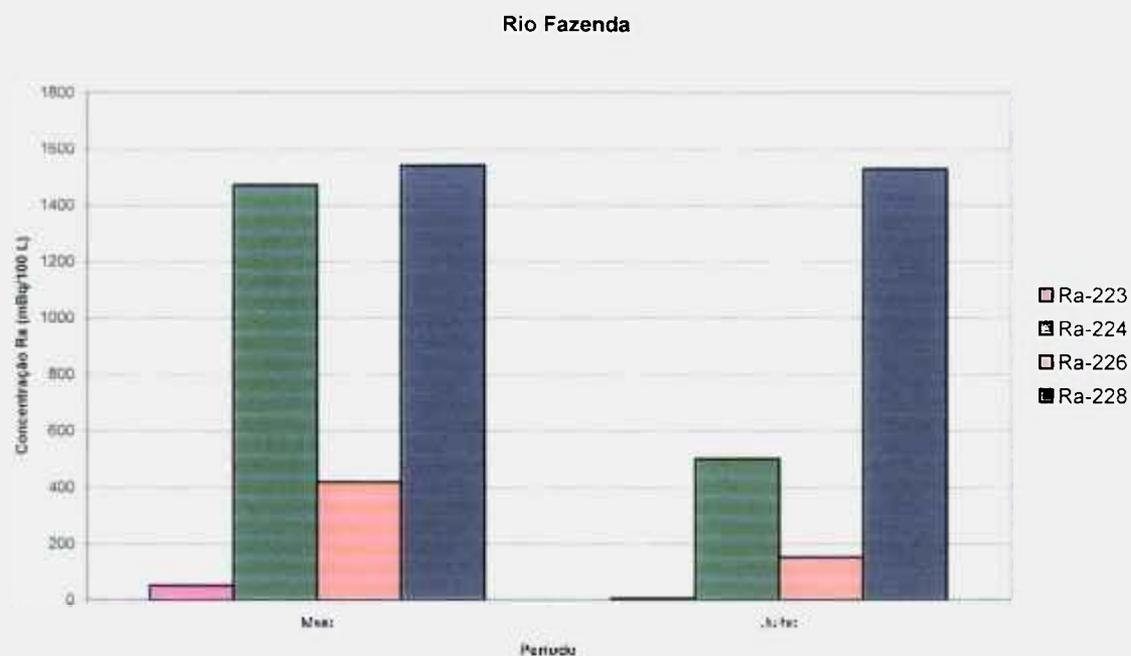


FIGURA 30 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Fazenda.

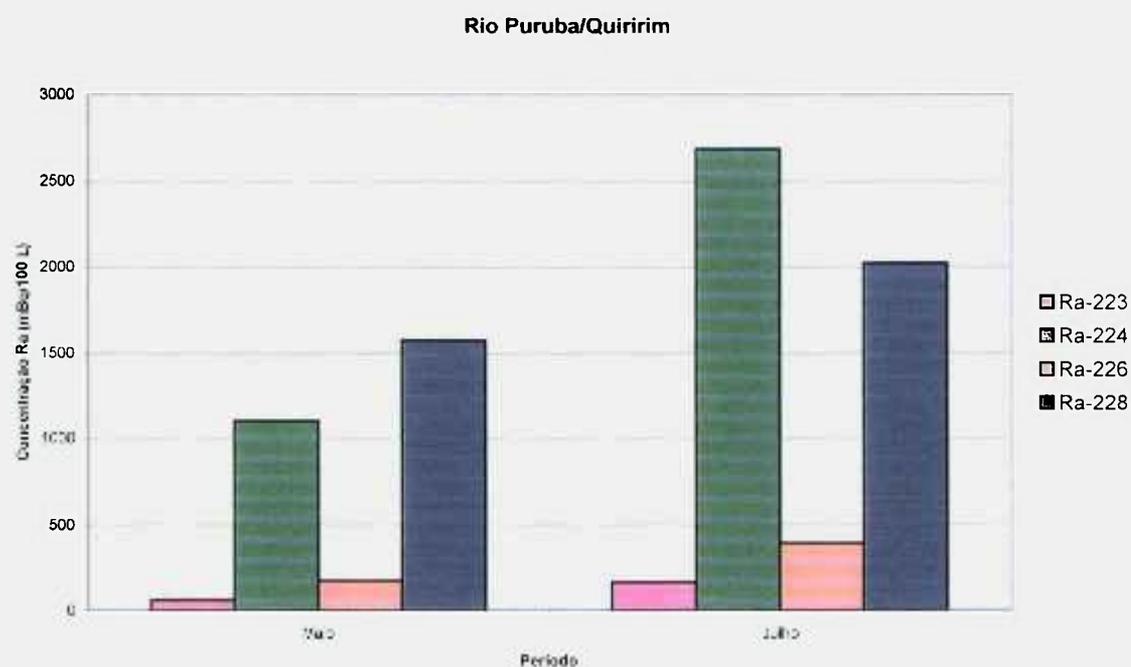


FIGURA 31 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Puruba/Quirim.

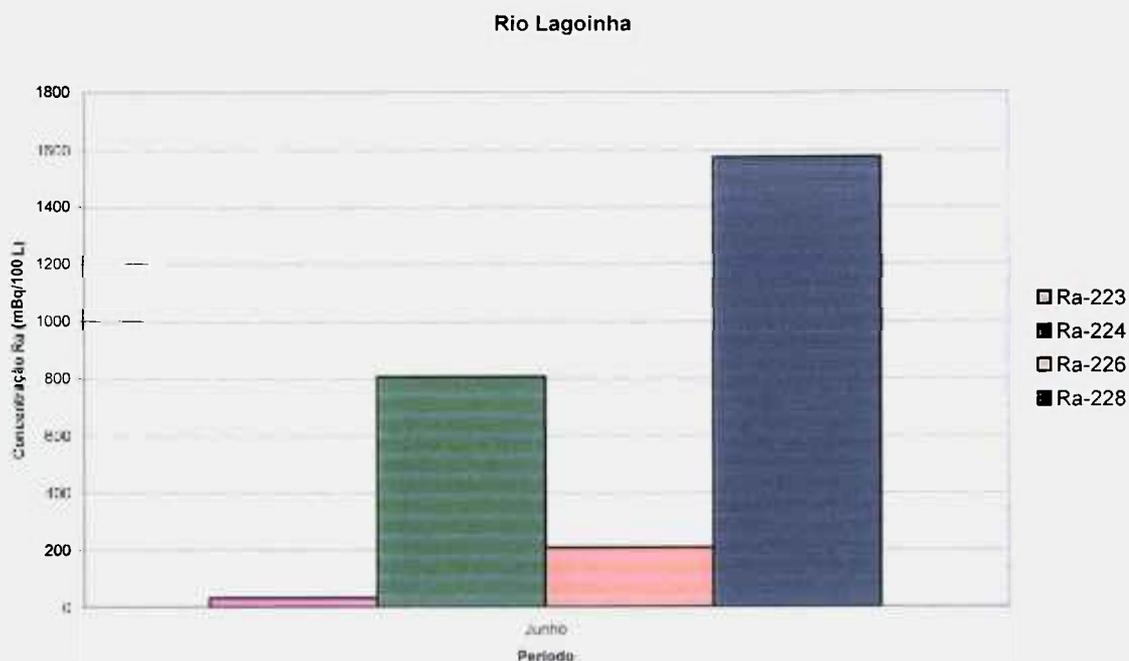


FIGURA 32 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Junho de 2007 no Rio Lagoinha.

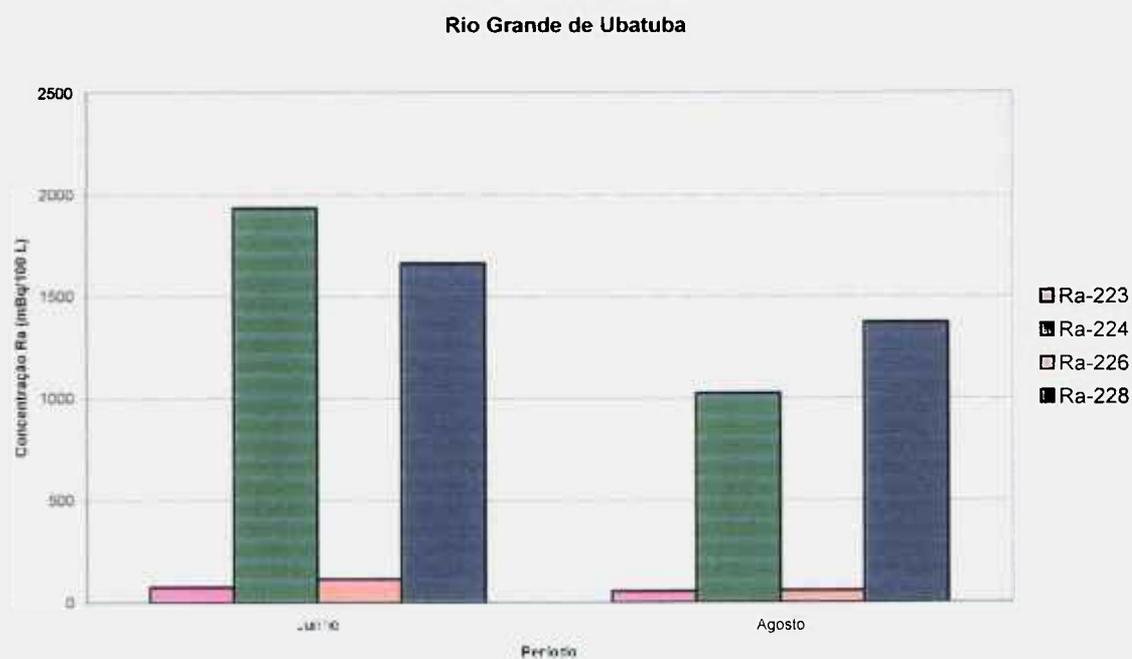


FIGURA 33 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Grande de Ubatuba.

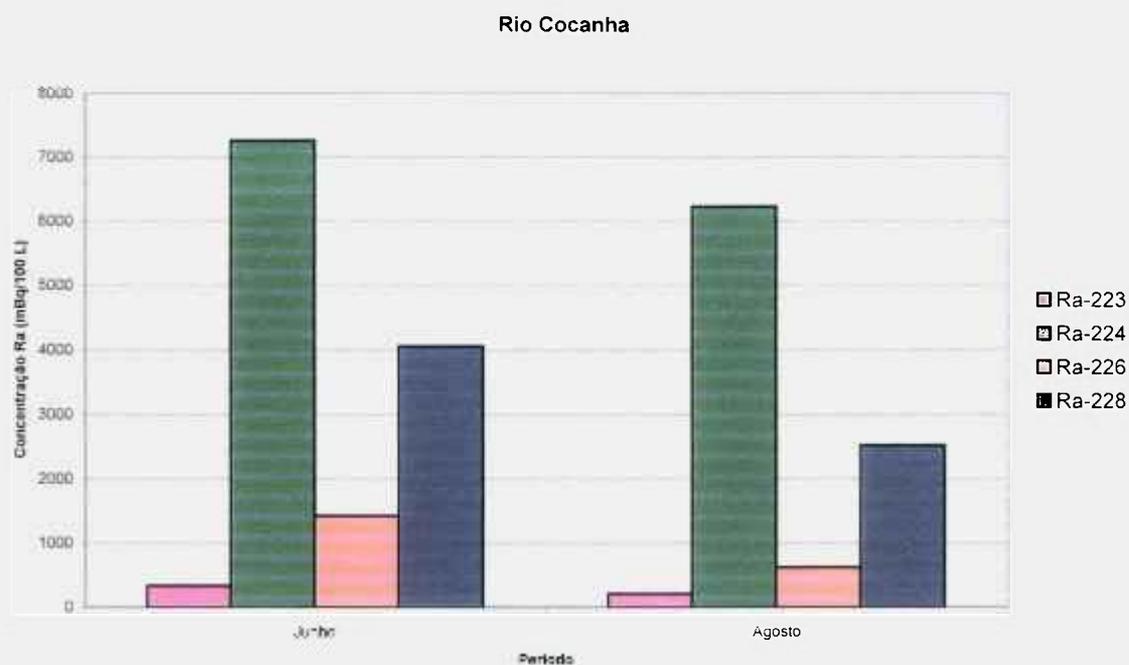


FIGURA 34 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Cocanha.

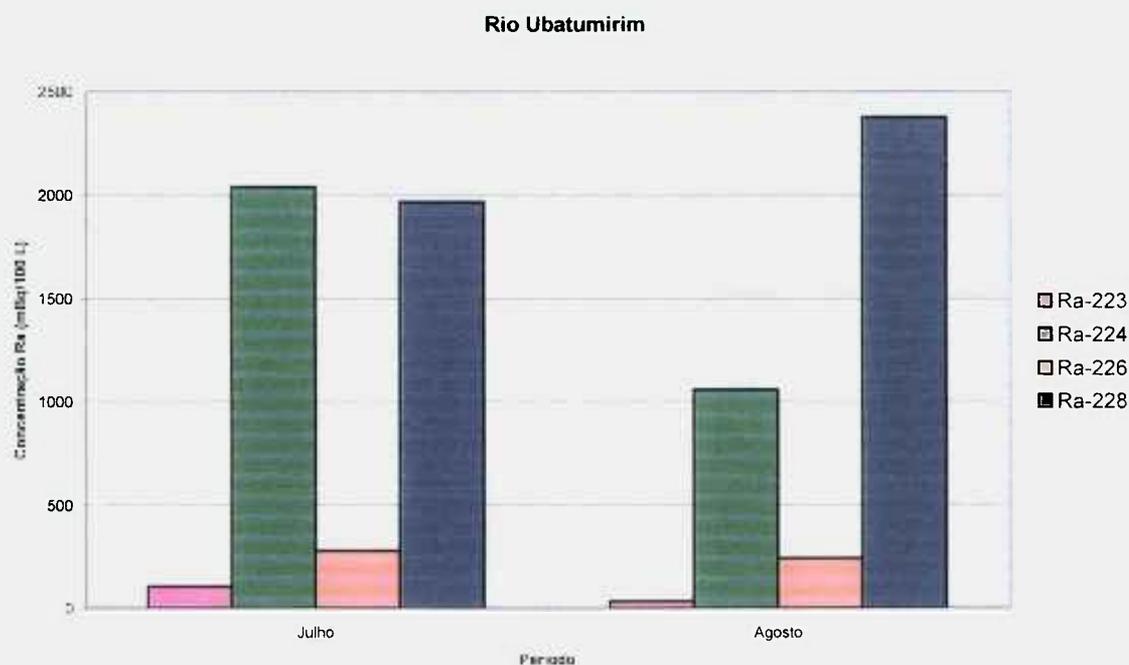


FIGURA 35 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Ubatumirim.

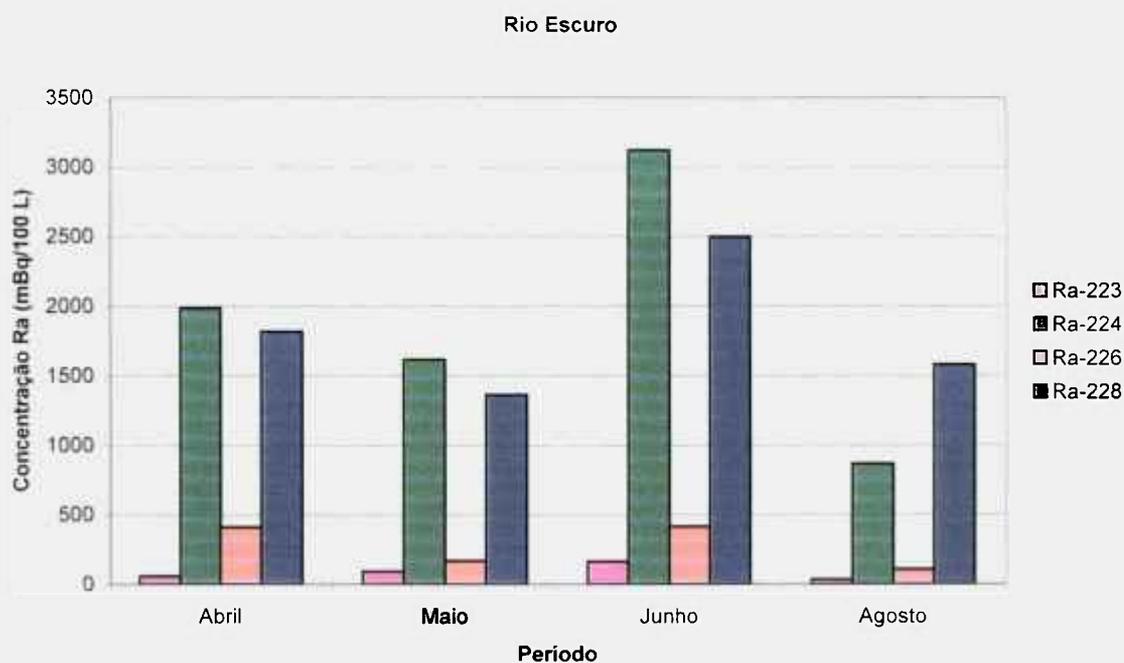


FIGURA 36 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses no Rio Escuro.

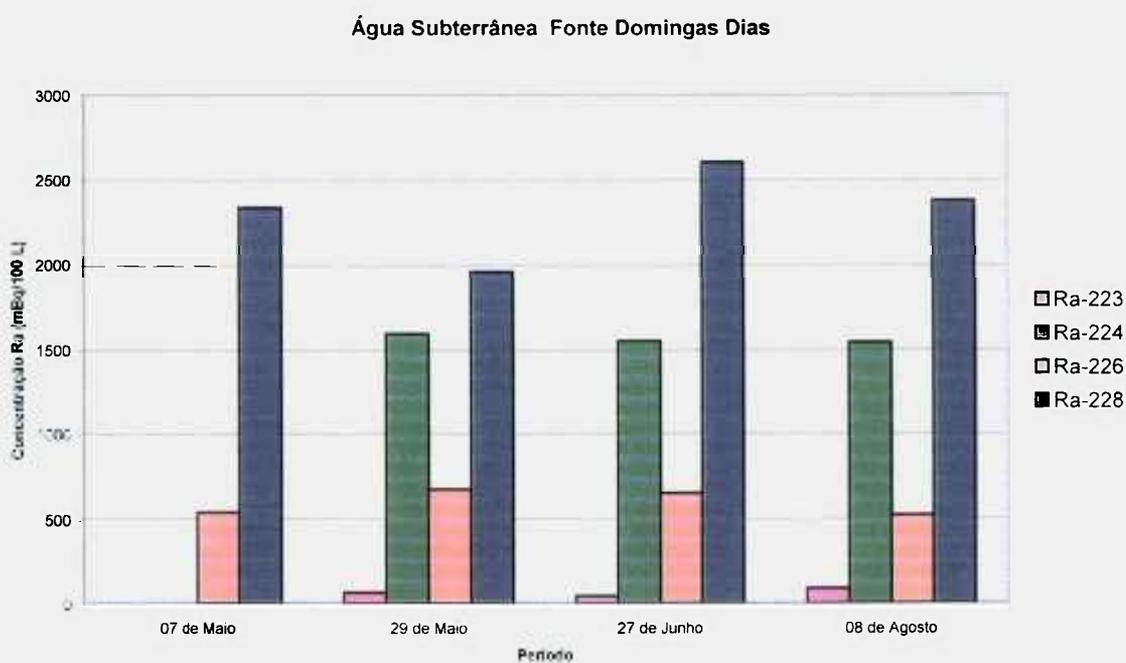


FIGURA 37 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses na água subterrânea da Fonte Domingas Dias.



FIGURA 38 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea da Praia da Fazenda.

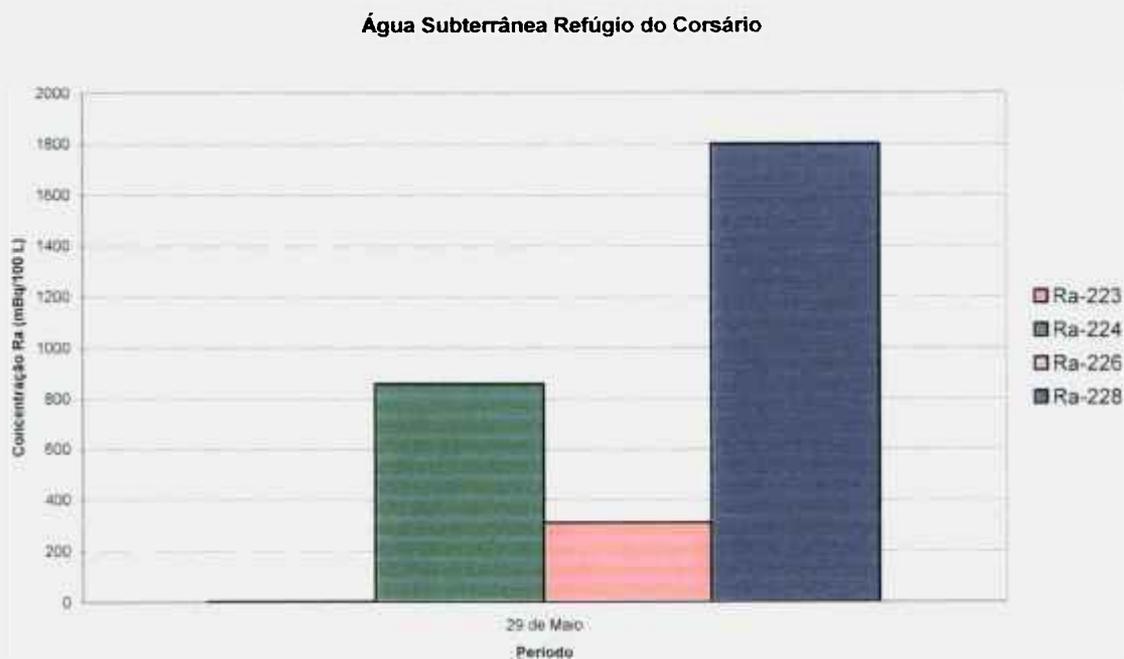


FIGURA 39 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea do Hotel Refúgio do Corsário.

Água Subterrânea Recanto das Toninhas

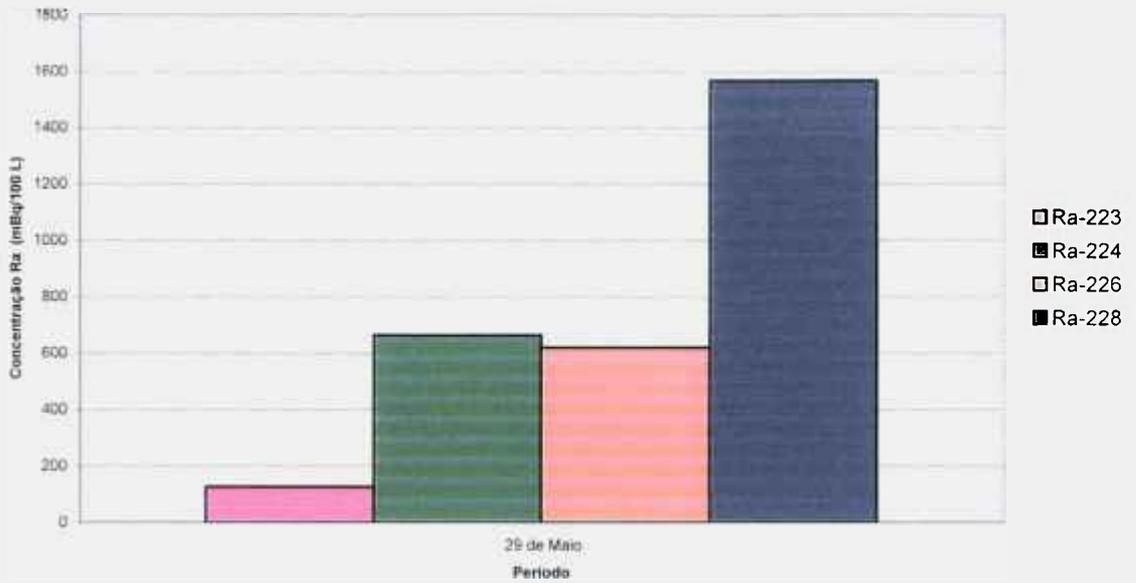


FIGURA 40 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea do Hotel Recanto das Toninhas.

Água Subterrânea Pousada Portal da Cor

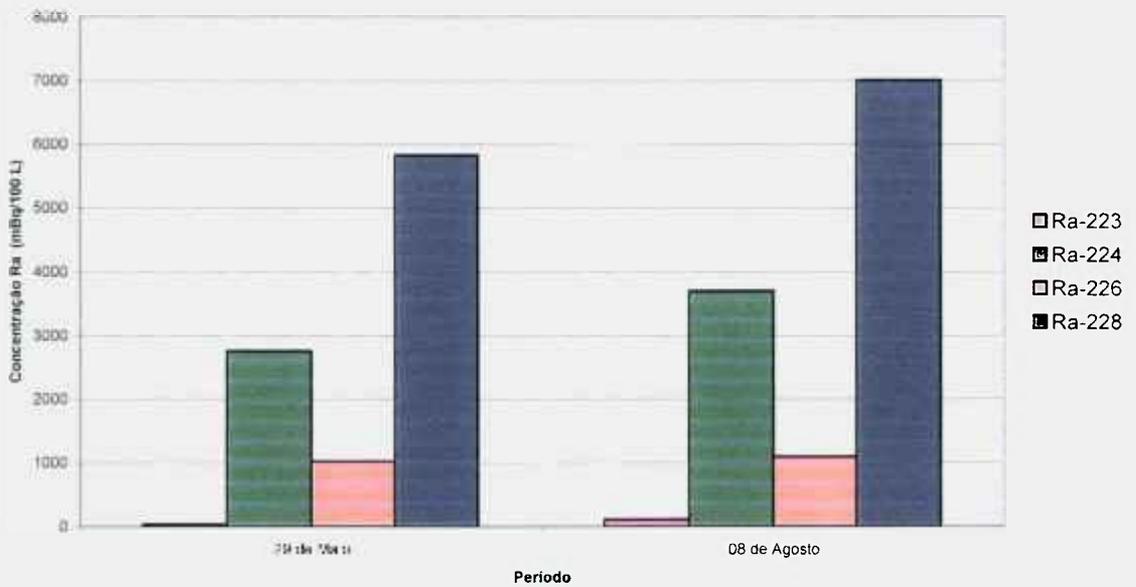


FIGURA 41 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra ao longo dos meses na água subterrânea da Pousada Portal da Cor.

Água Subterrânea Praia Perequê-Mirim

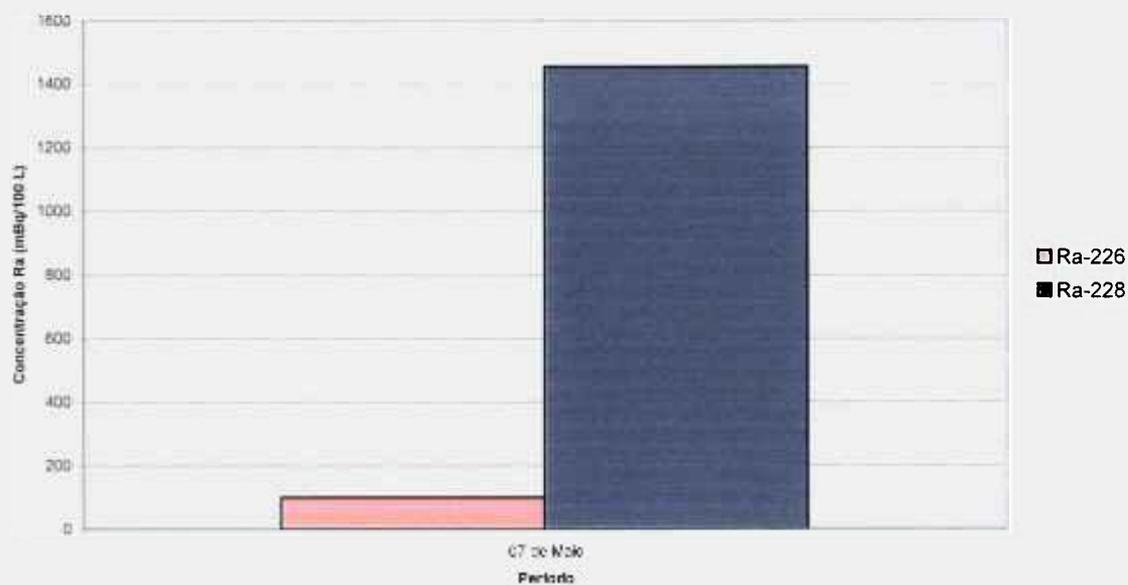


FIGURA 42 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea da Praia Perequê-Mirim.

Água Subterrânea Promirim

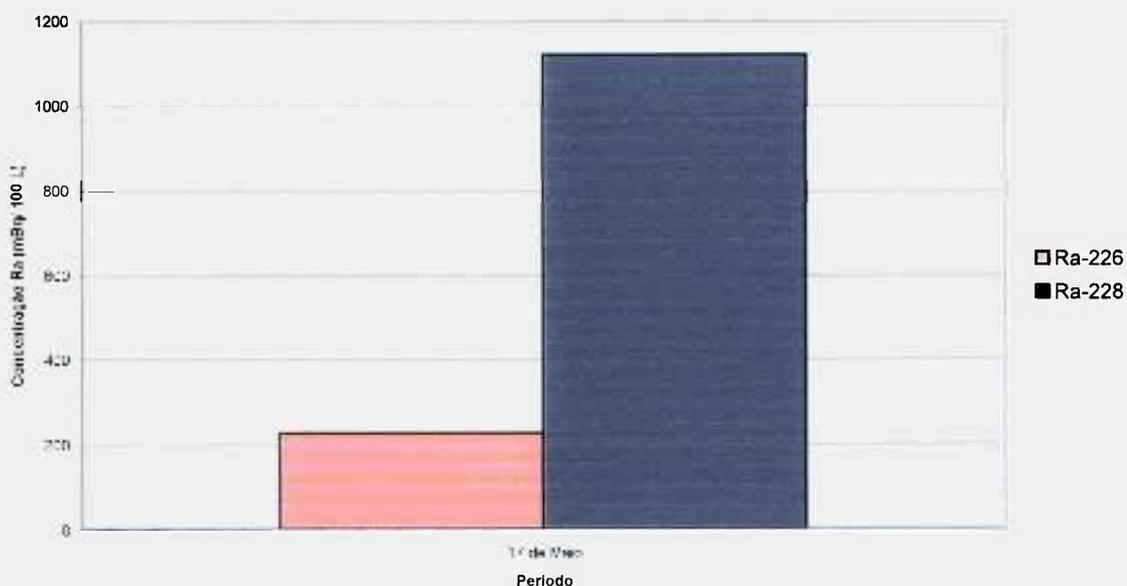


FIGURA 43 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea Promirim.



FIGURA 44 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Maio de 2007 na água subterrânea do Hotel Casarão.



FIGURA 45 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Junho de 2007 na água subterrânea da Praia da Maranduba.

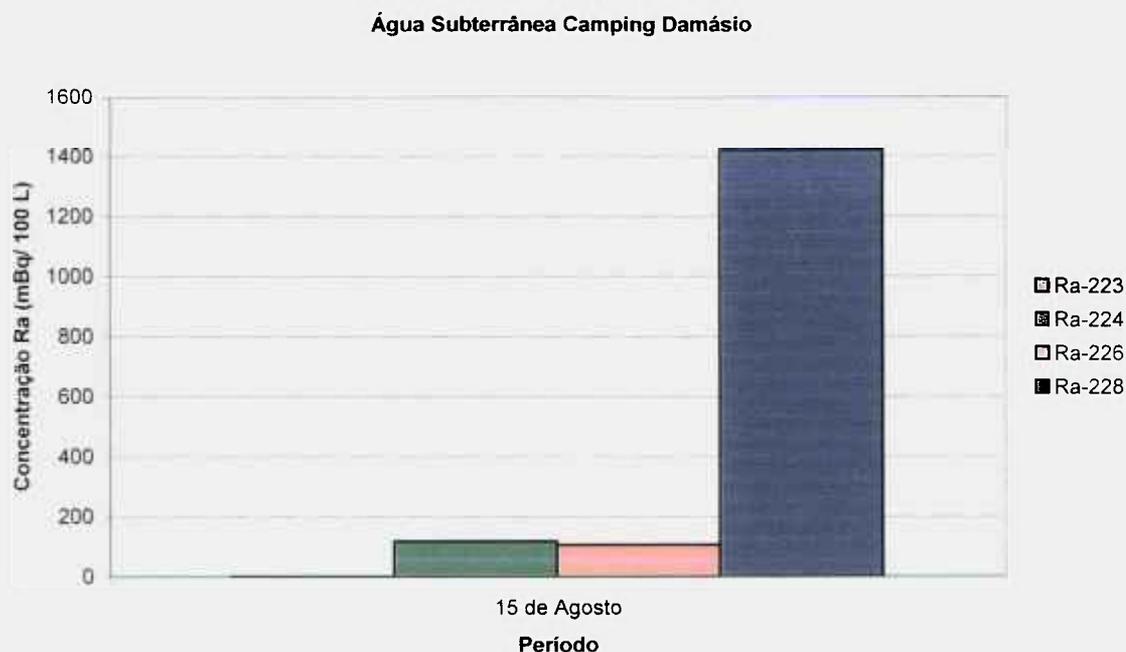


FIGURA 46 – Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra no mês de Agosto de 2007 na água subterrânea do Camping Damásio.

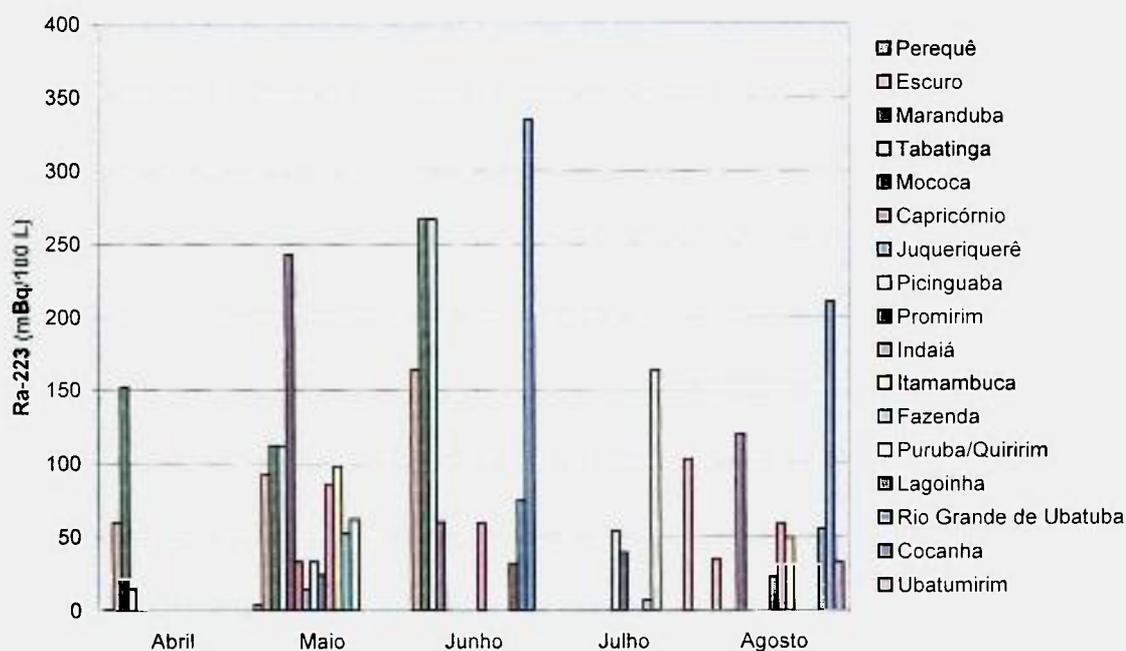


FIGURA 47 – Distribuição das concentrações de atividade de ^{223}Ra em todos os rios estudados de Abril a Agosto de 2007.

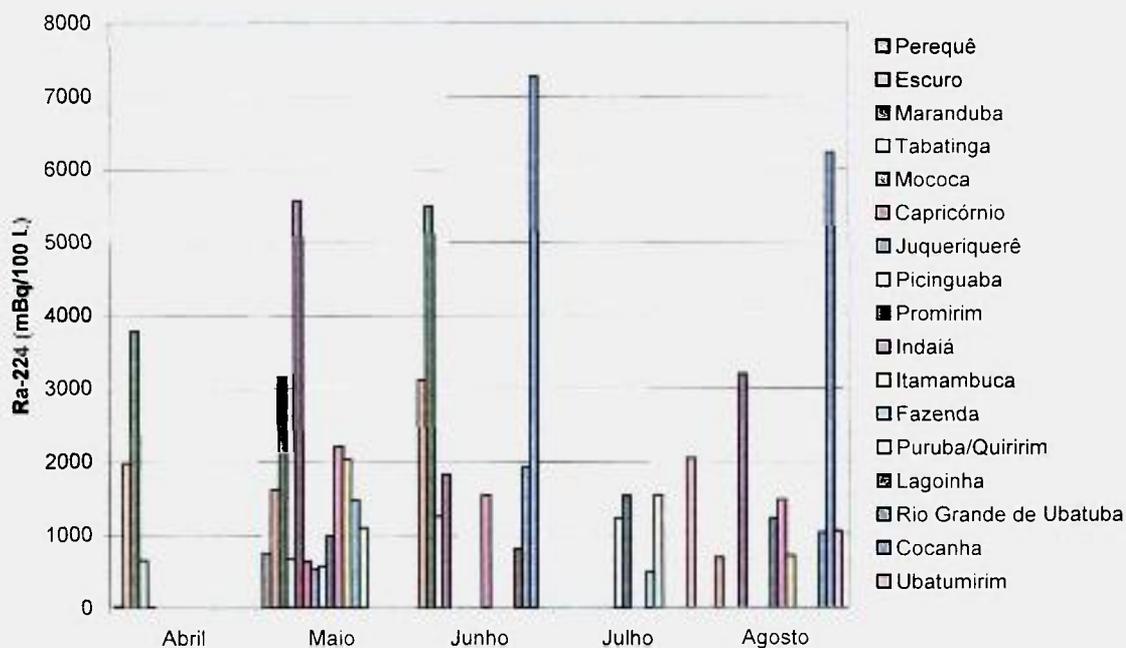


FIGURA 48 – Distribuição das concentrações de atividade de ^{224}Ra em todos os rios estudados de Abril a Agosto de 2007.

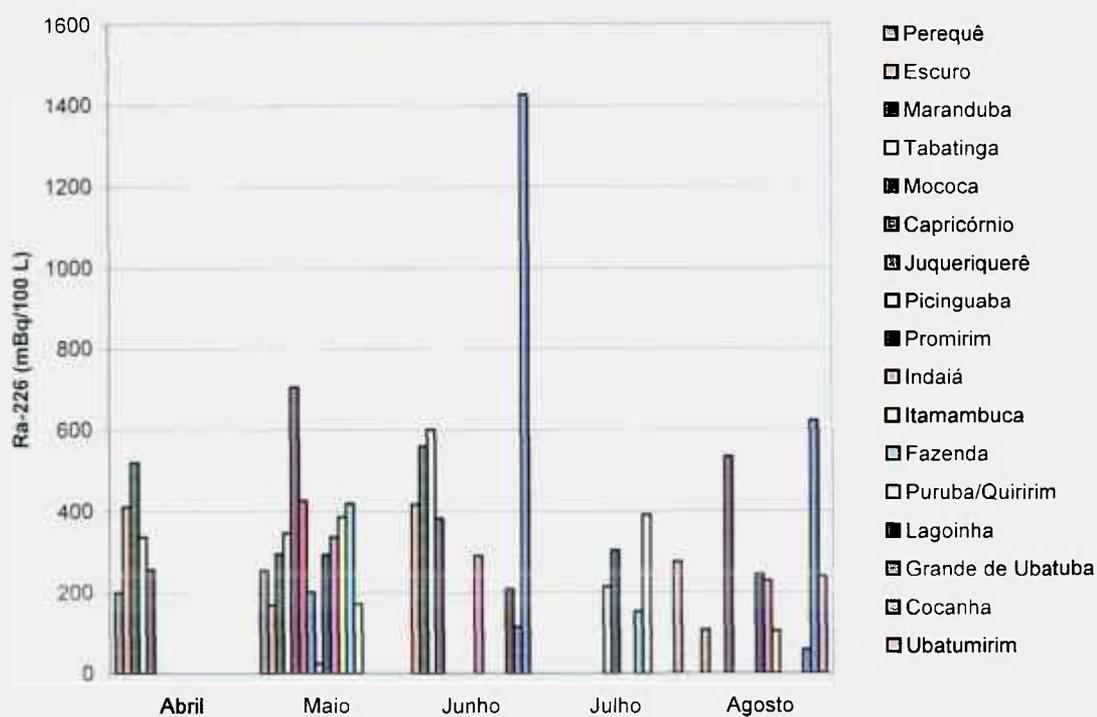


FIGURA 49 – Distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra em todos os rios estudados de Abril a Agosto de 2007.

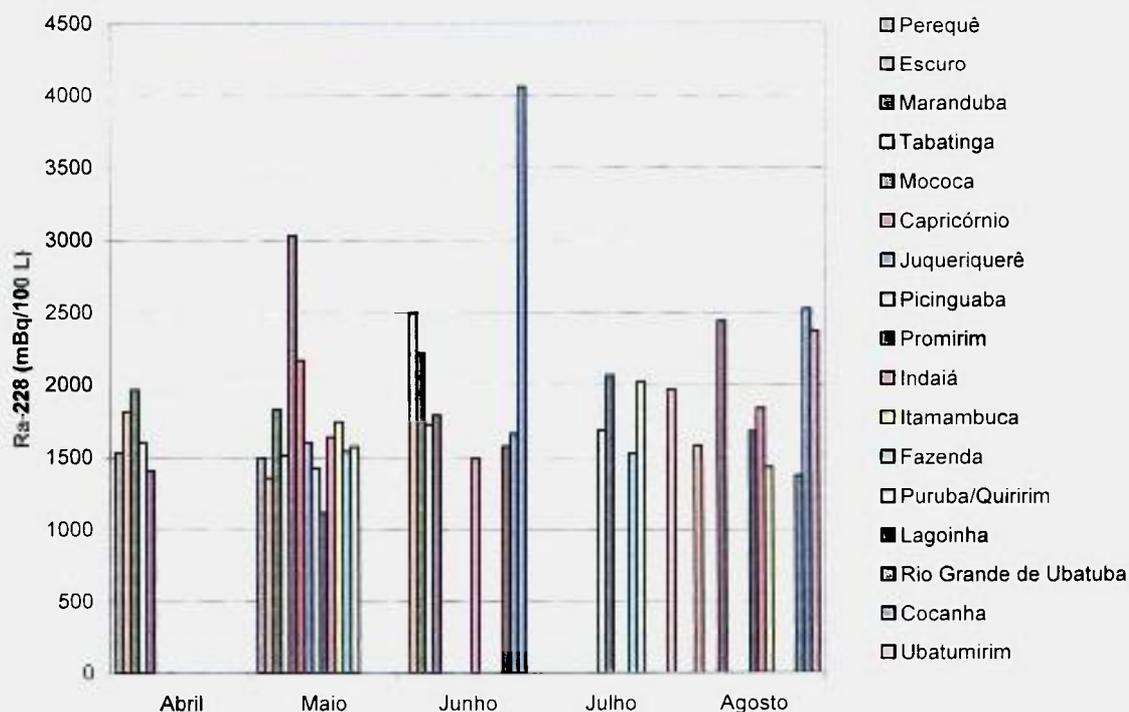


FIGURA 50 – Distribuição das concentrações de atividade de ^{228}Ra em todos os rios estudados de Abril a Agosto de 2007.

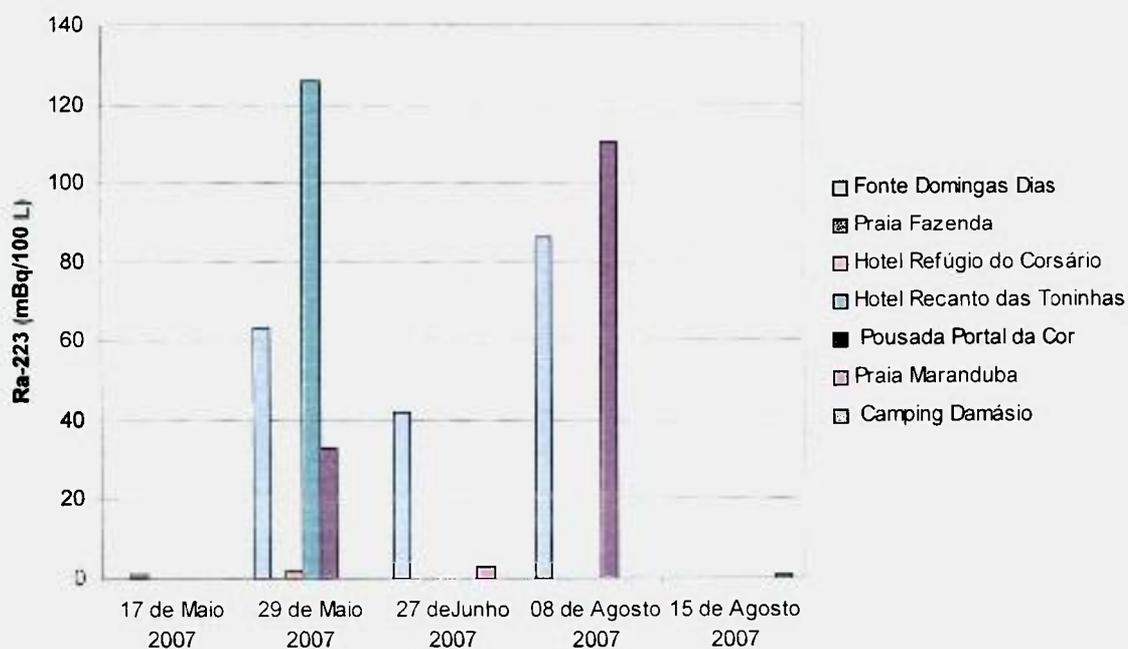


FIGURA 51 – Distribuição das concentrações de atividade de ^{223}Ra nas águas subterrâneas estudadas de Maio a Agosto de 2007.

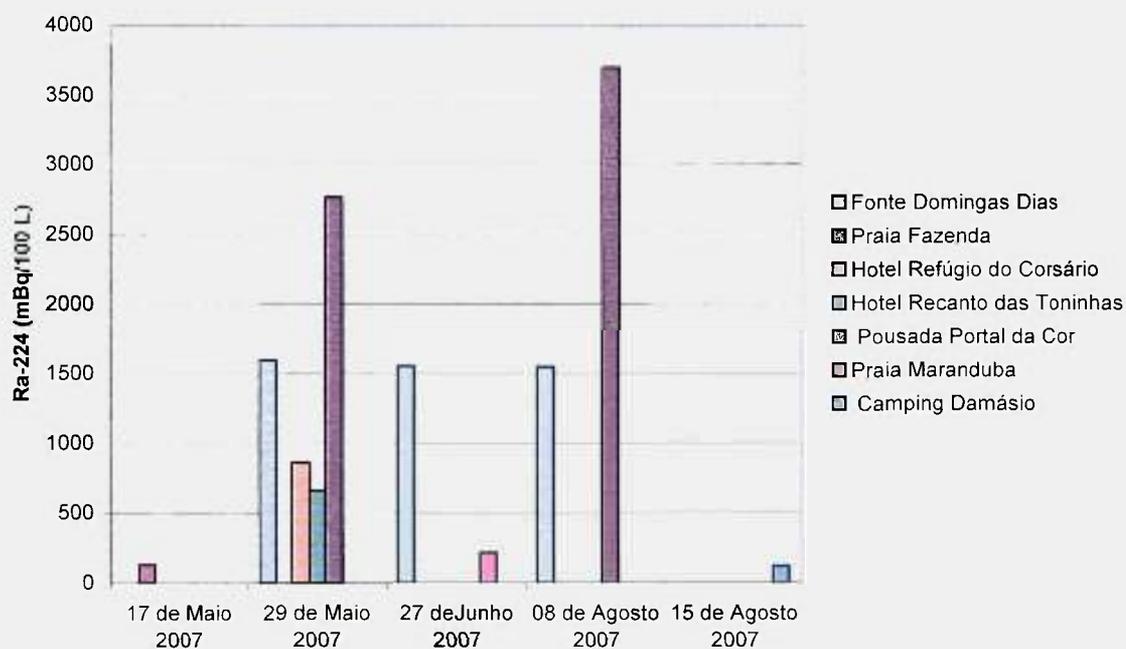


FIGURA 52 – Distribuição das concentrações de atividade de ^{224}Ra nas águas subterrâneas estudadas de Maio a Agosto de 2007.

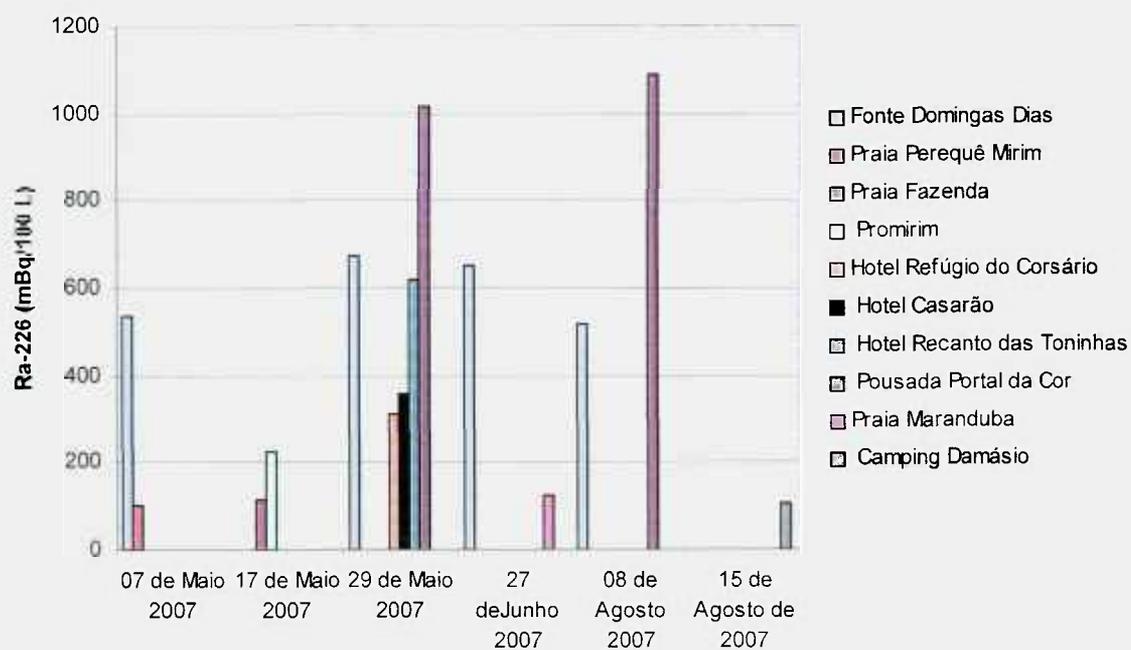


FIGURA 53 – Distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra nas águas subterrâneas estudadas de Maio a Agosto de 2007.

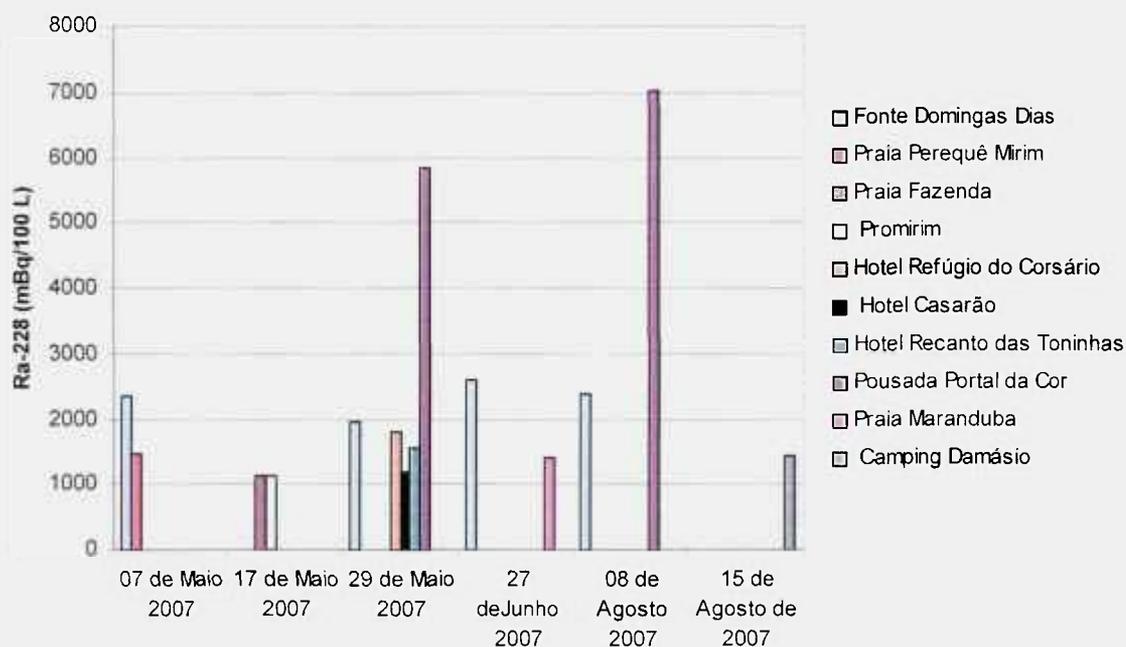


FIGURA 54 – Distribuição das concentrações de atividade de ^{228}Ra nas águas subterrâneas estudadas de Maio a Agosto de 2007.

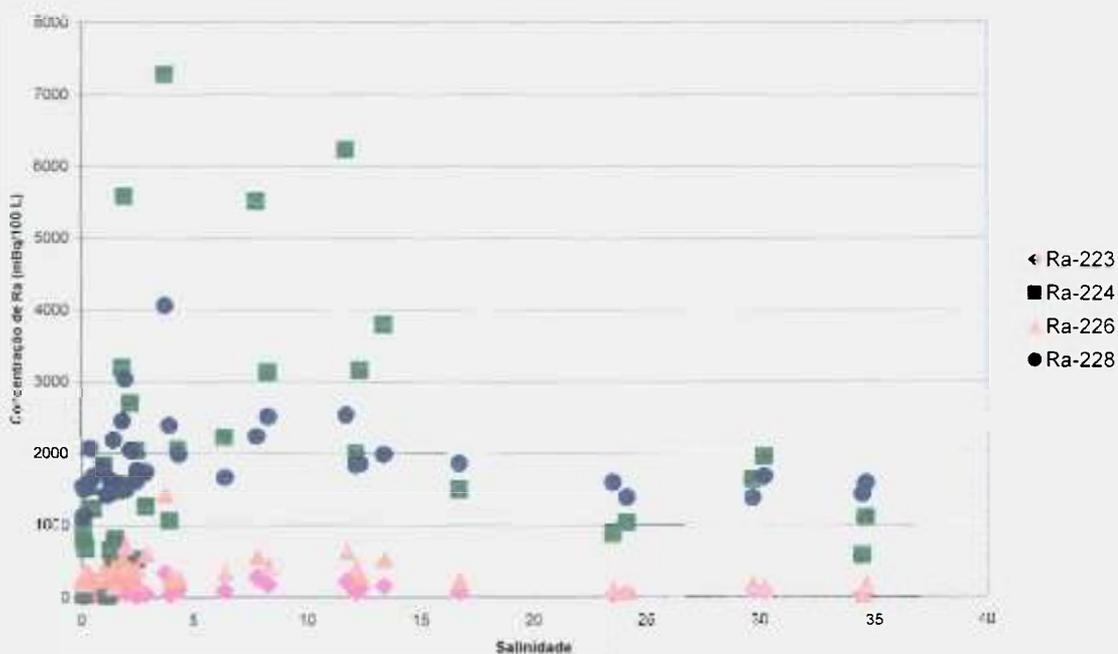


FIGURA 55 – Distribuição das concentrações dos isótopos naturais de Ra em função da salinidade observada nas amostras de água dos rios.

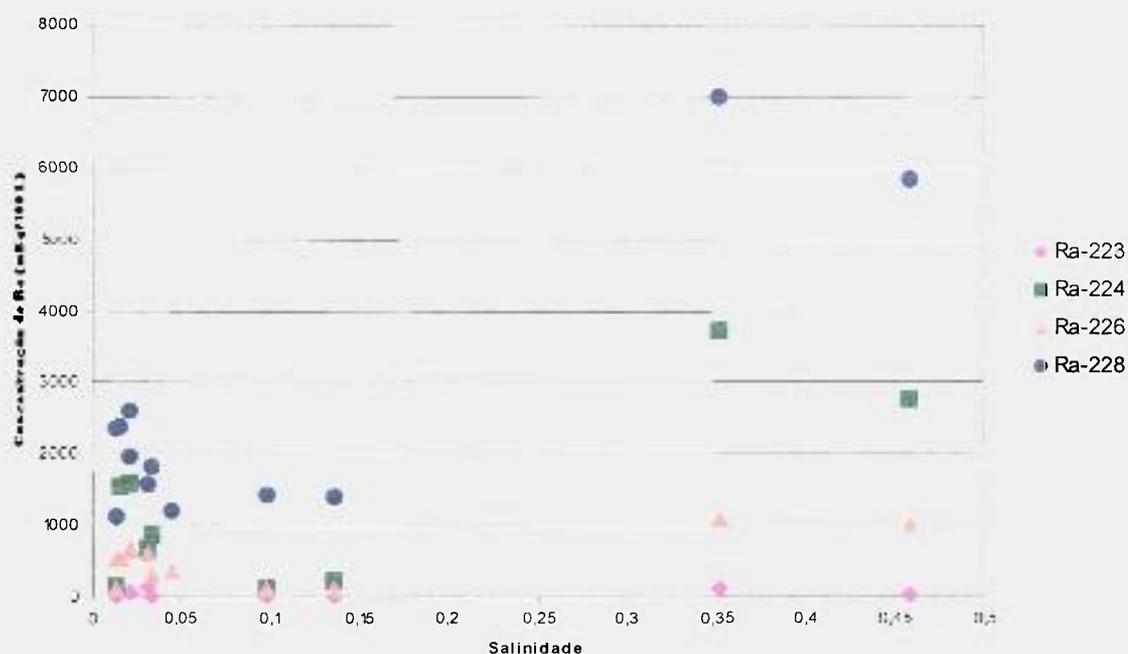


FIGURA 56 – Distribuição das concentrações dos isótopos naturais de Ra em função da salinidade observada nas amostras de água subterrânea.

Rio Perequê-Mirim

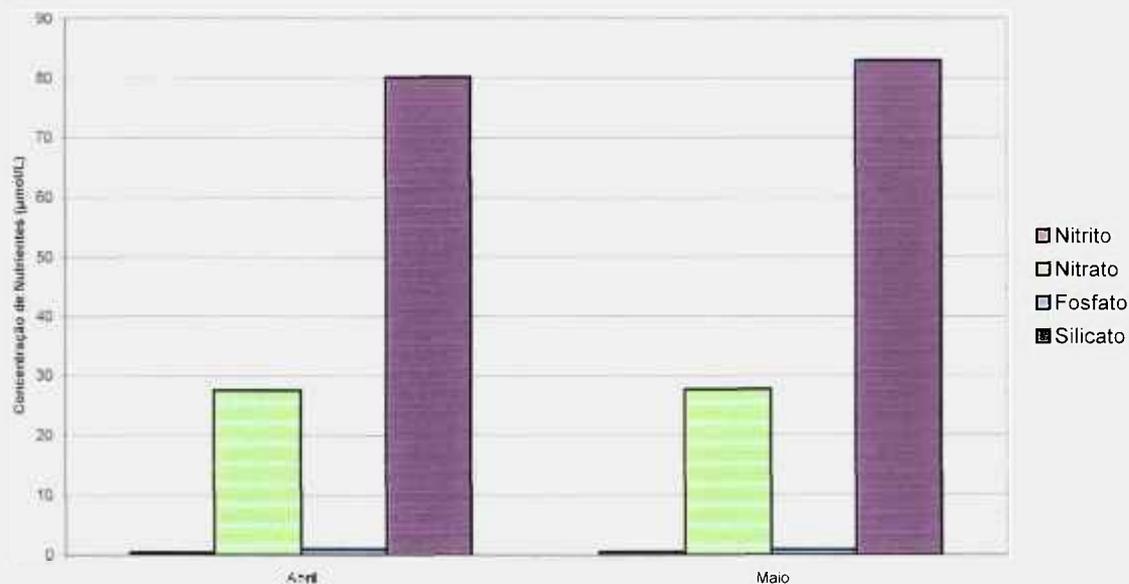


FIGURA 57 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Perequê-Mirim.

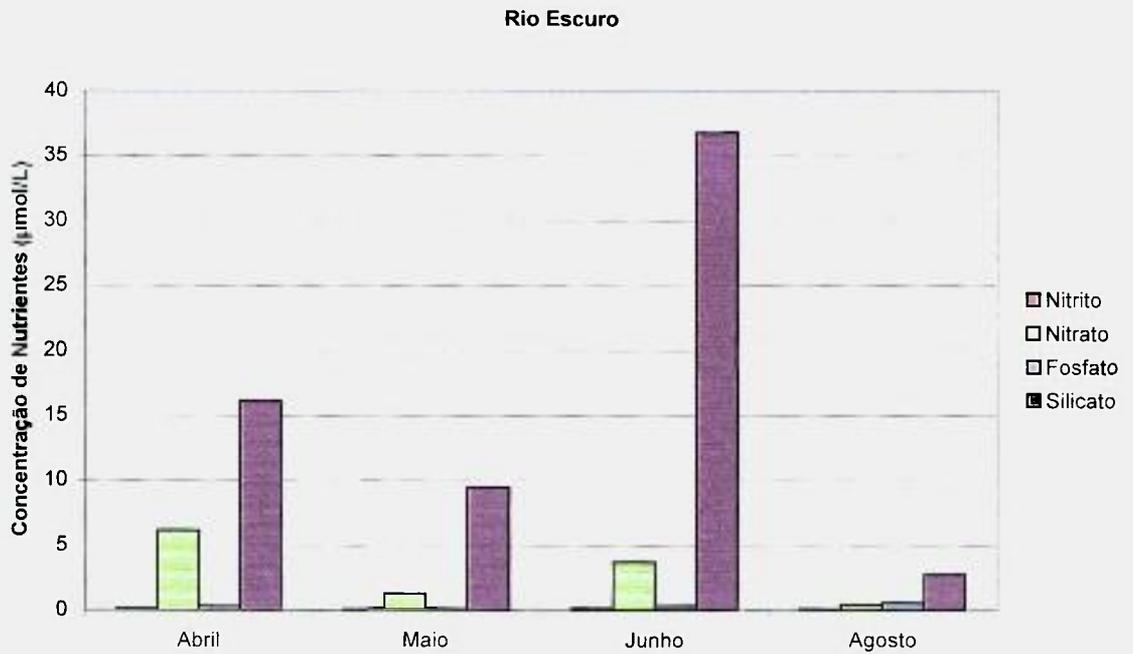


FIGURA 58 – Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Escuro.

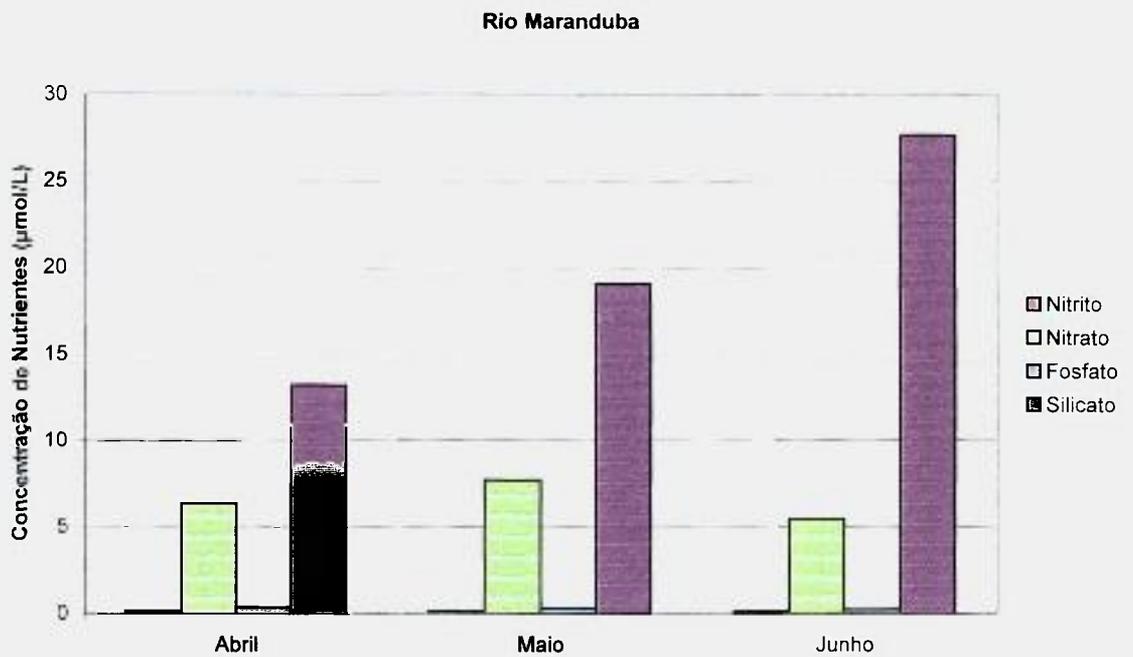


FIGURA 59 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Maranduba.

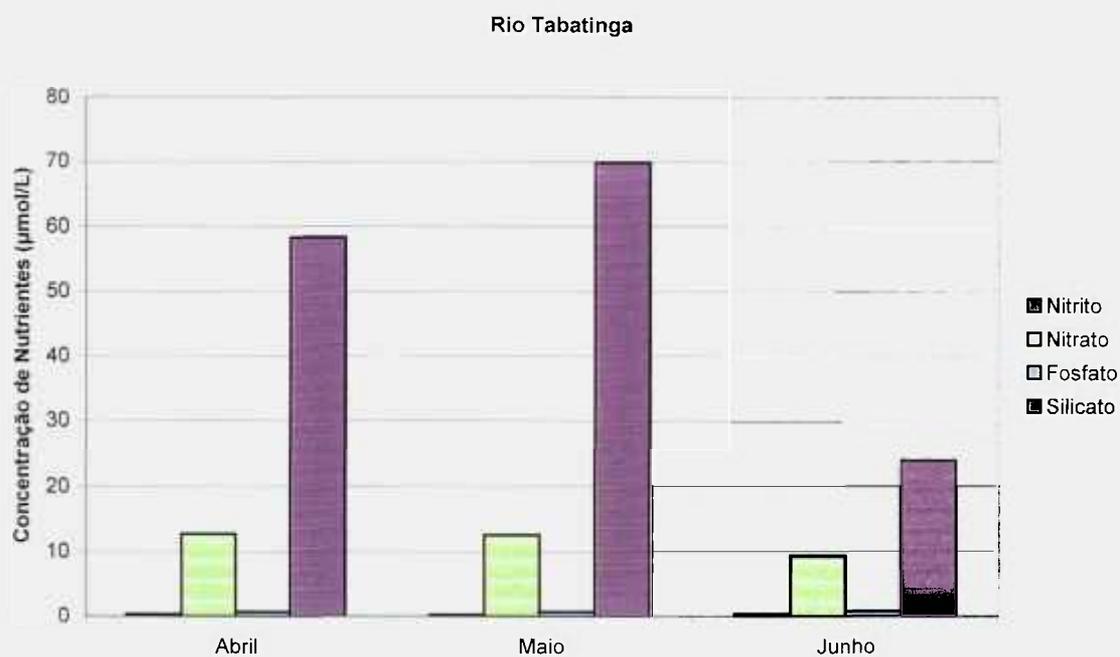


FIGURA 60 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Tabatinga.

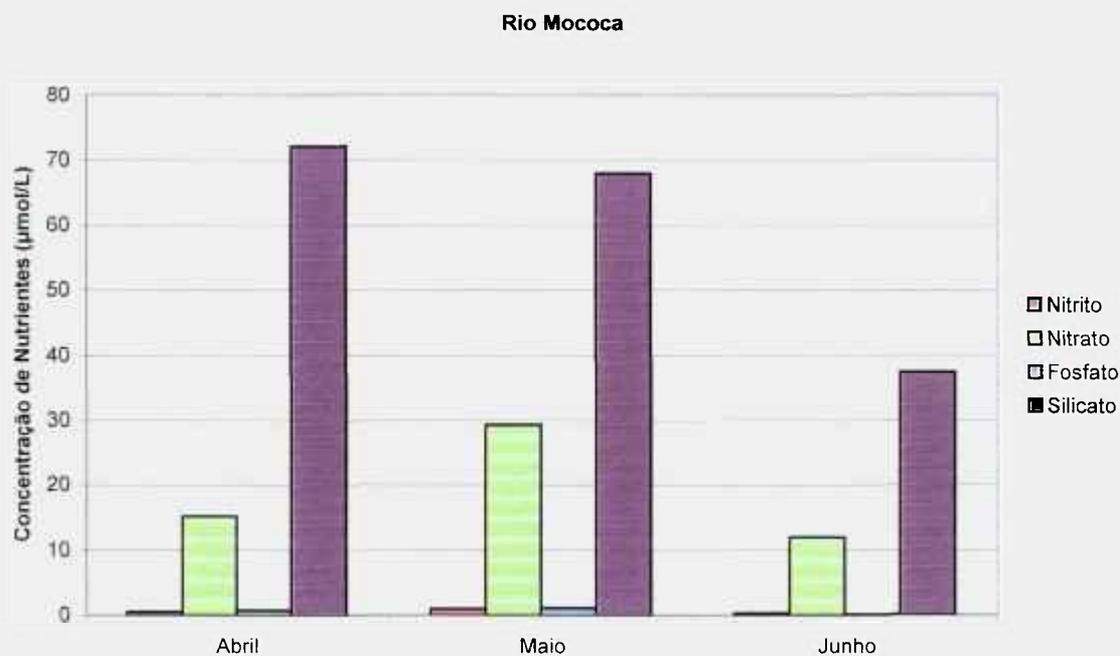


FIGURA 61 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Mococa.

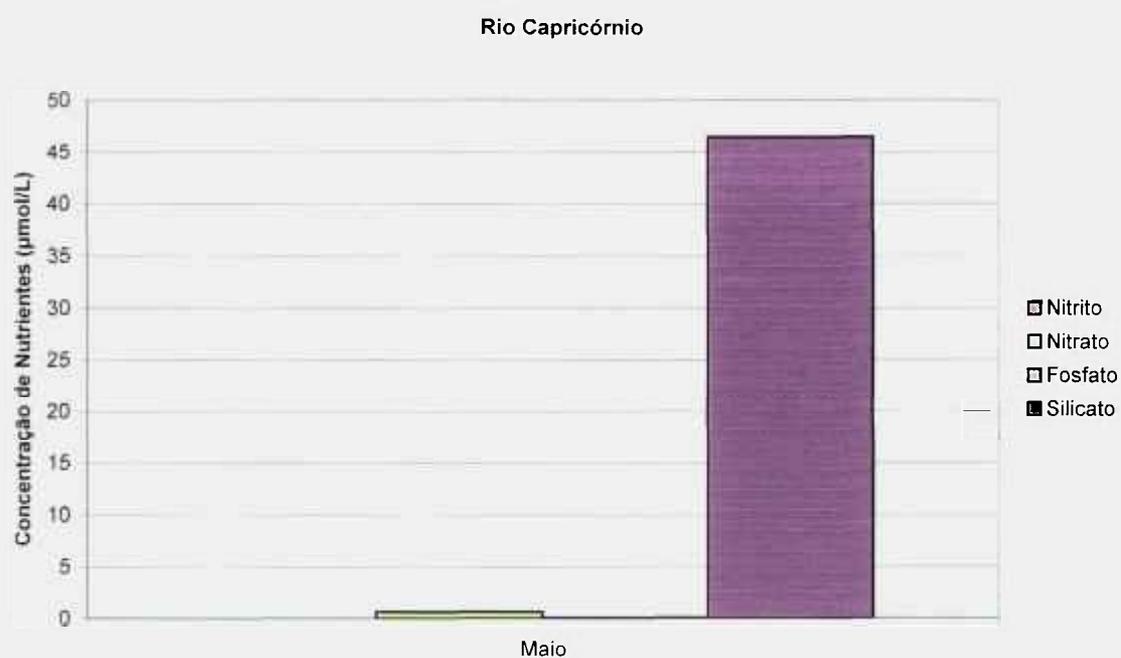


FIGURA 62 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio no Rio Capricórnio.

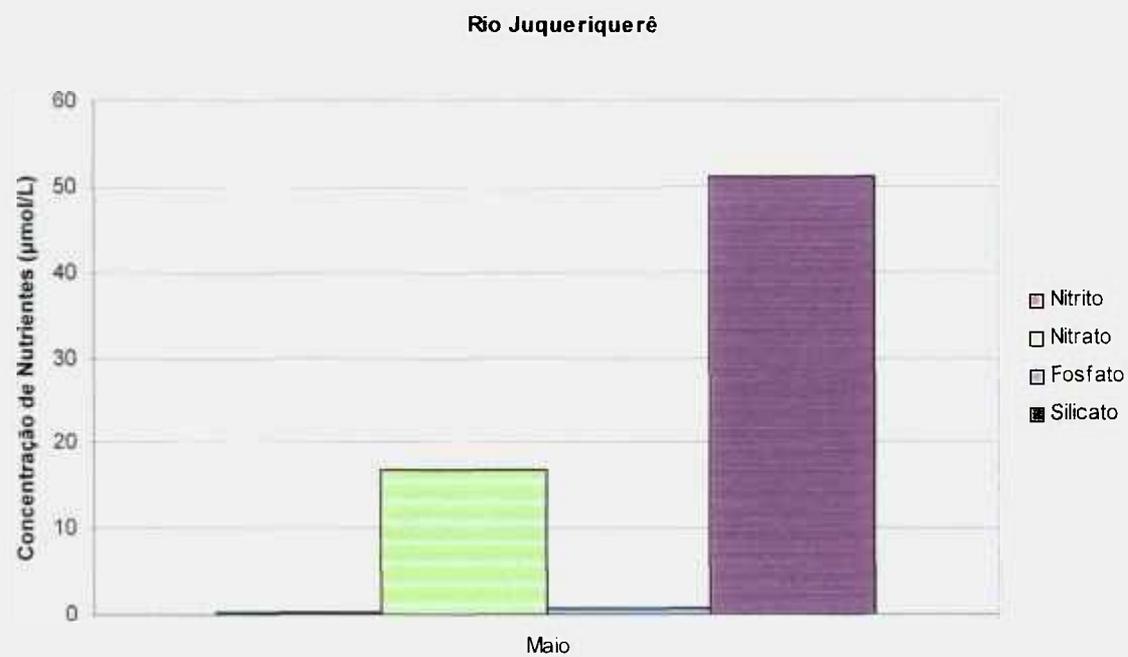


FIGURA 63 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio no Rio Juqueriquerê.

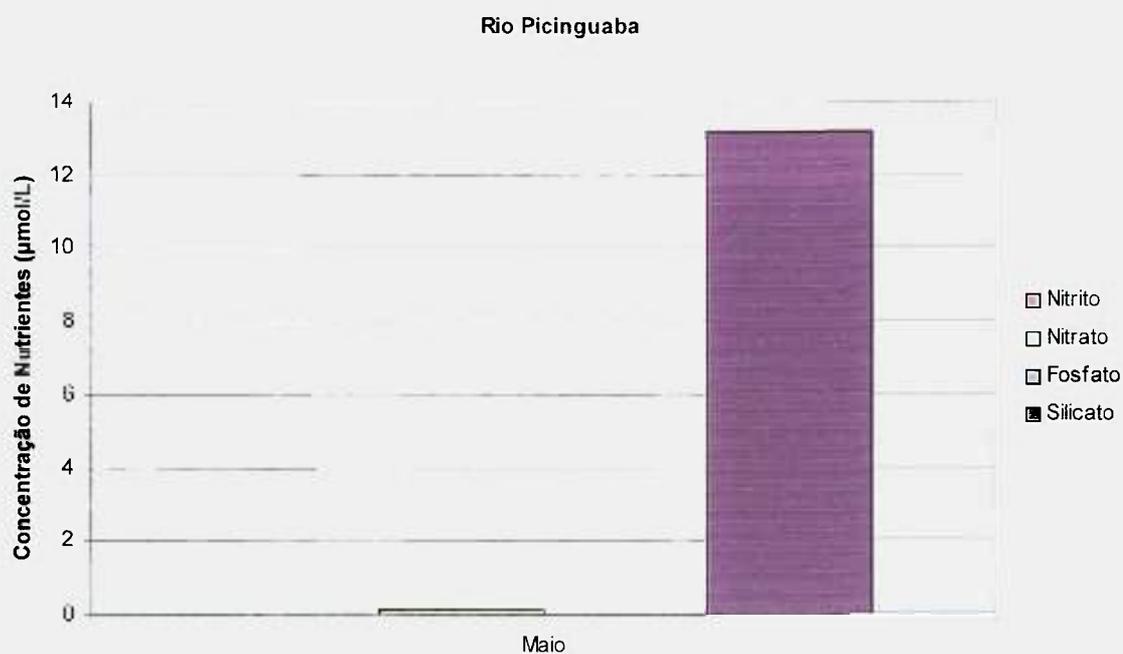


FIGURA 64 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio no Rio Picinguaba.

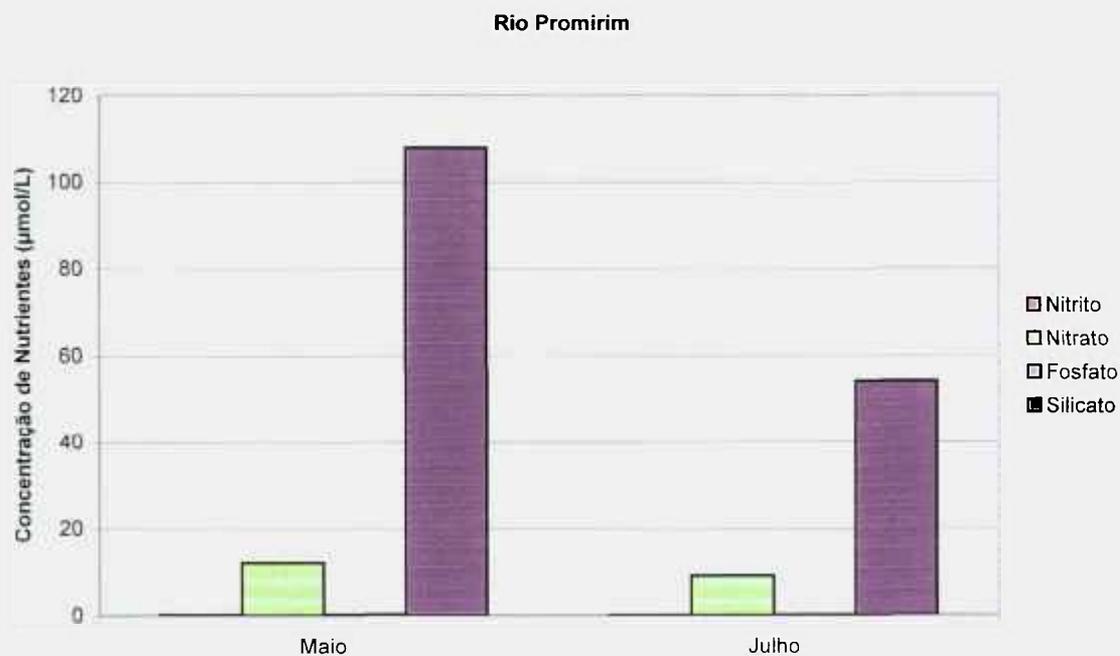


FIGURA 65 – Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Promirim.

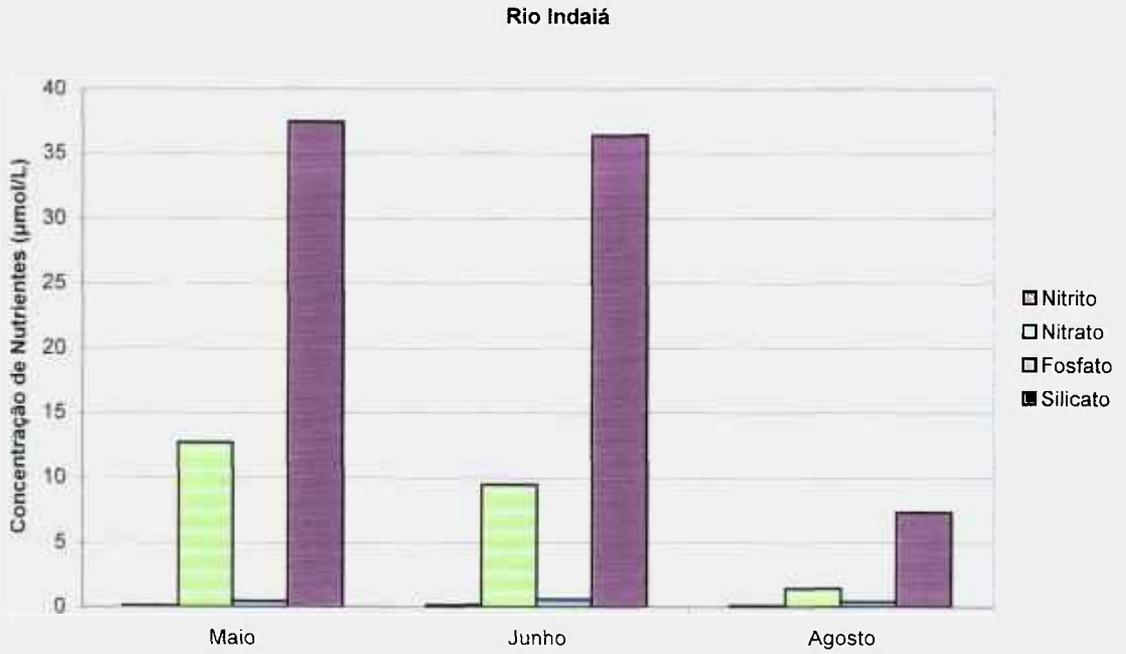


FIGURA 66 – Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Indaiá.

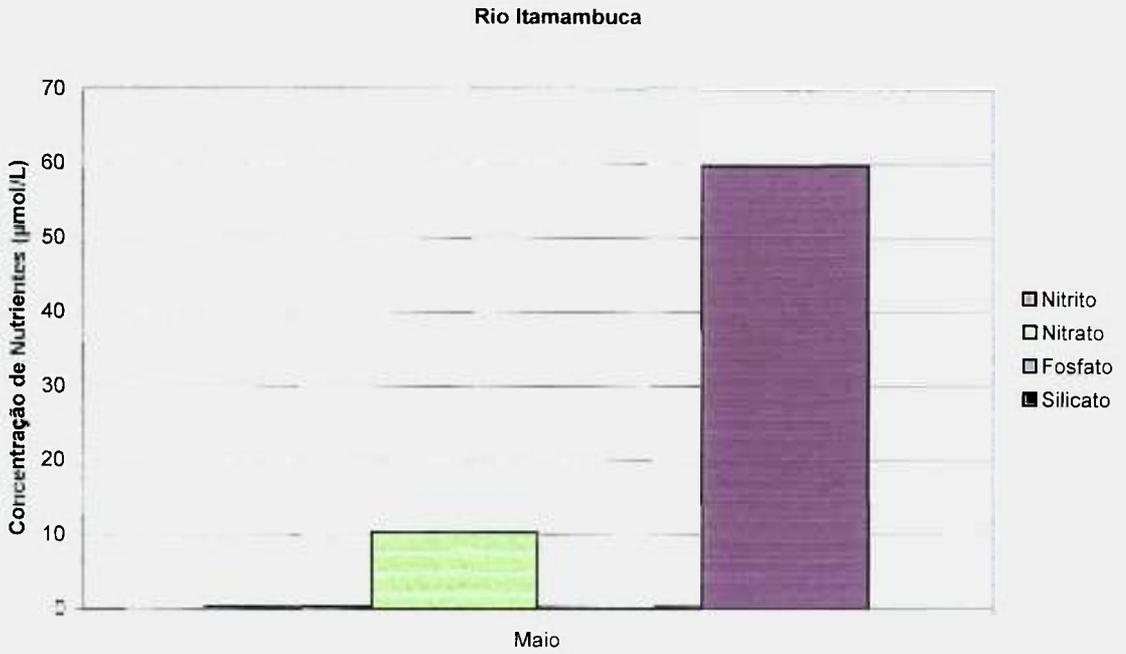


FIGURA 67 – Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio no Rio Itamambuca.

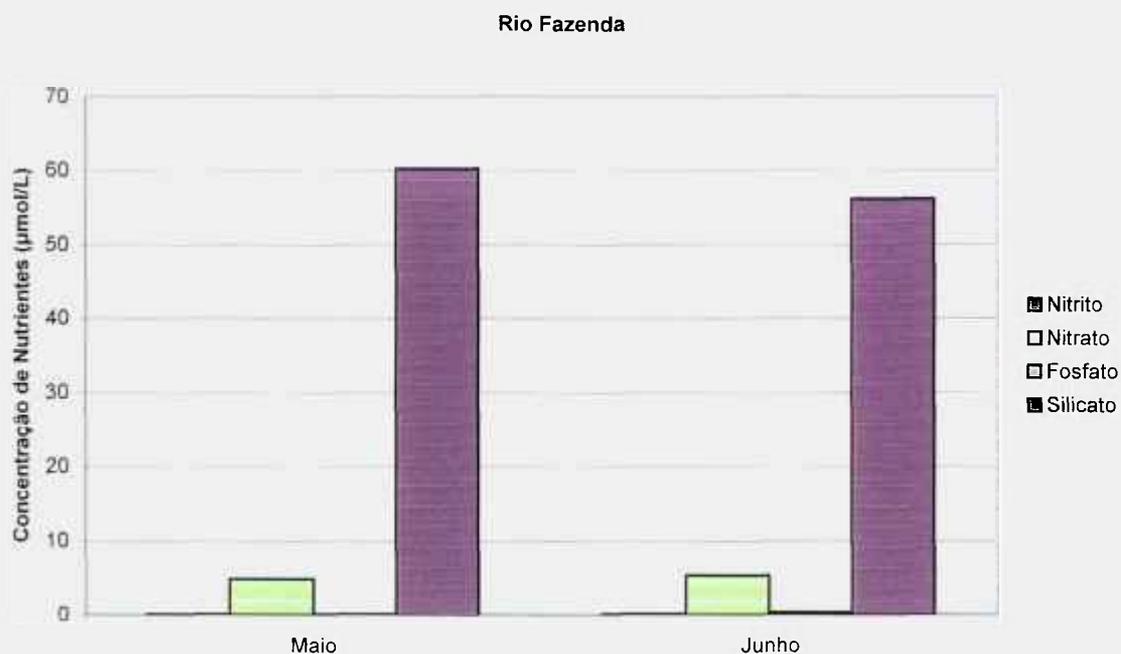


FIGURA 68 – Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Fazenda.

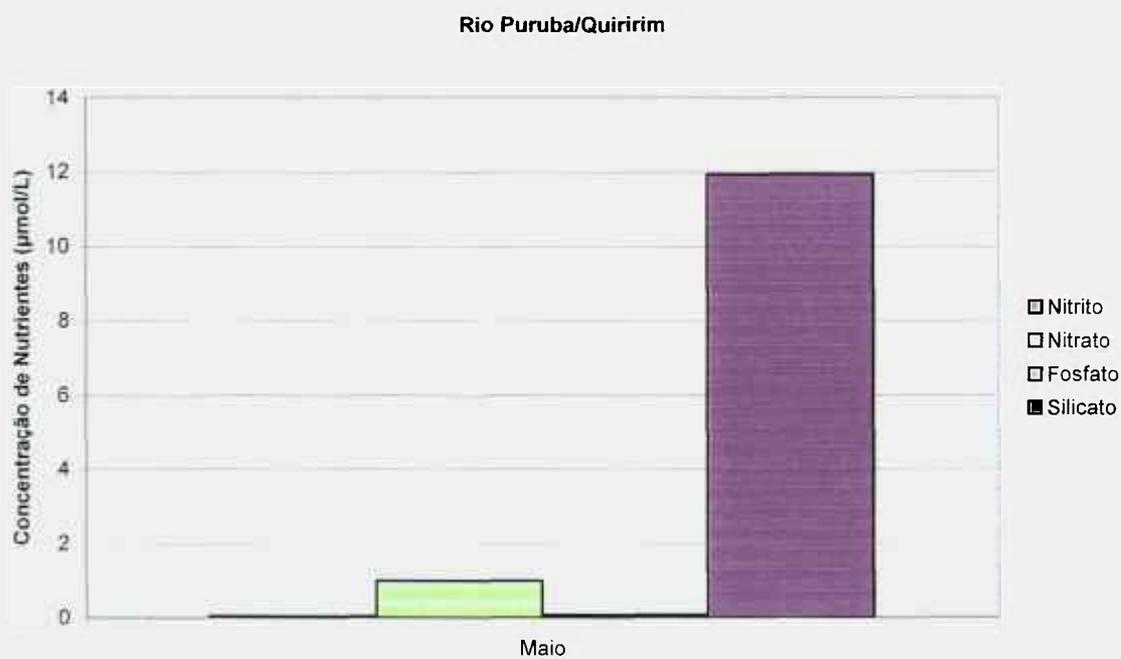


FIGURA 69 – Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio no Rio Puruba/Quirim.

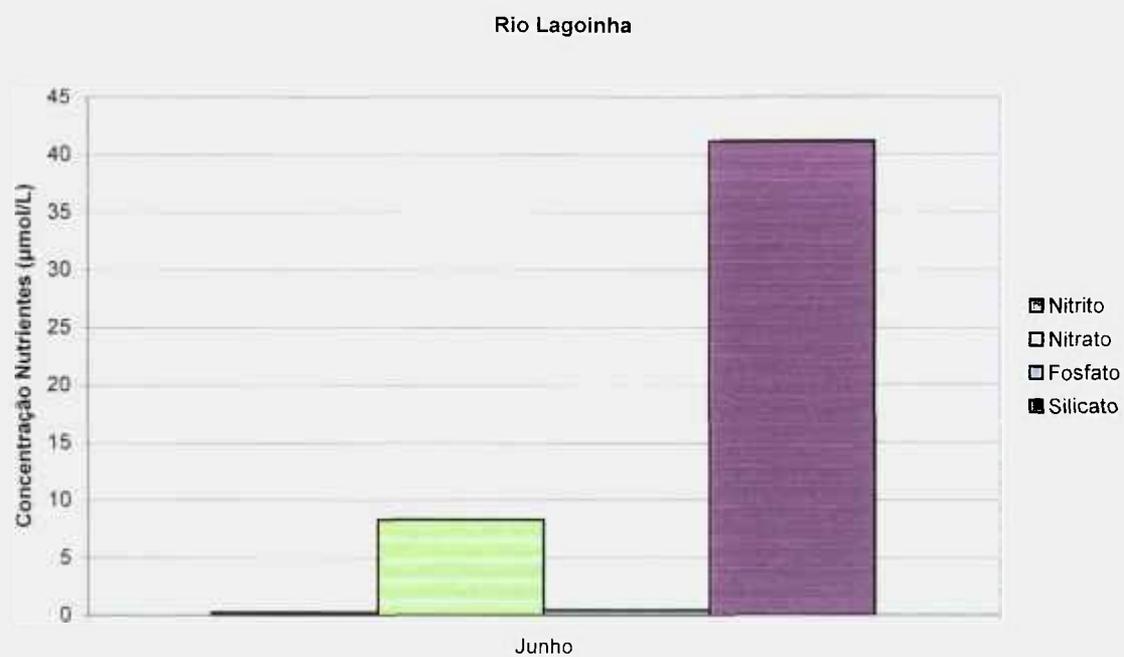


FIGURA 70 – Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Junho no Rio Lagoinha.

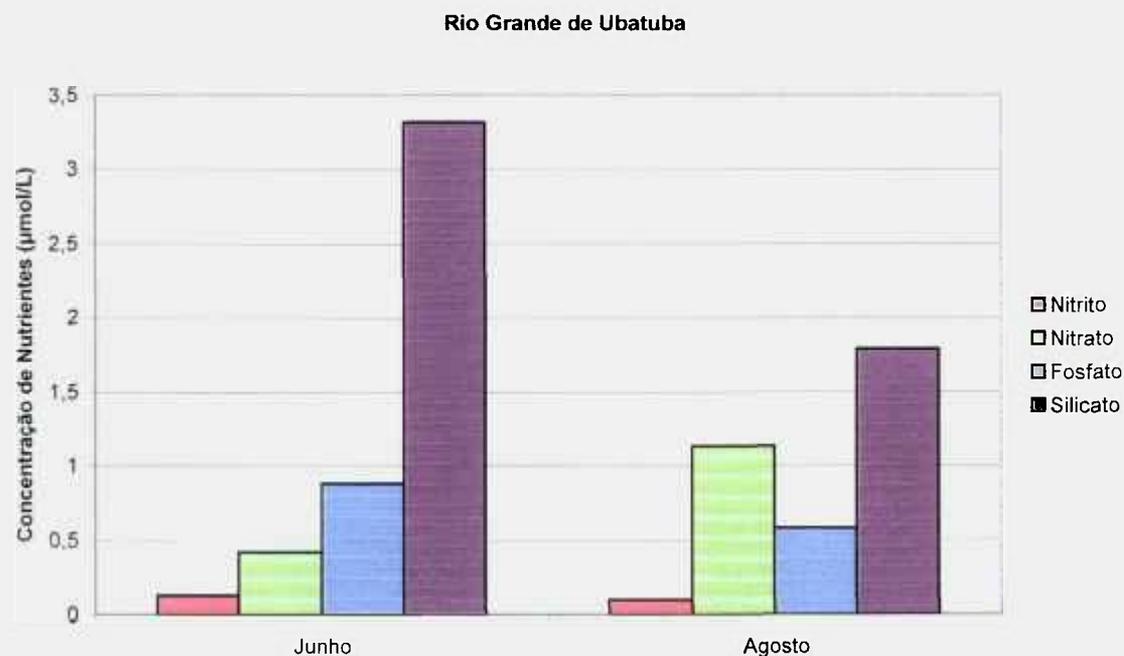


FIGURA 71 – Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Grande de Ubatuba.

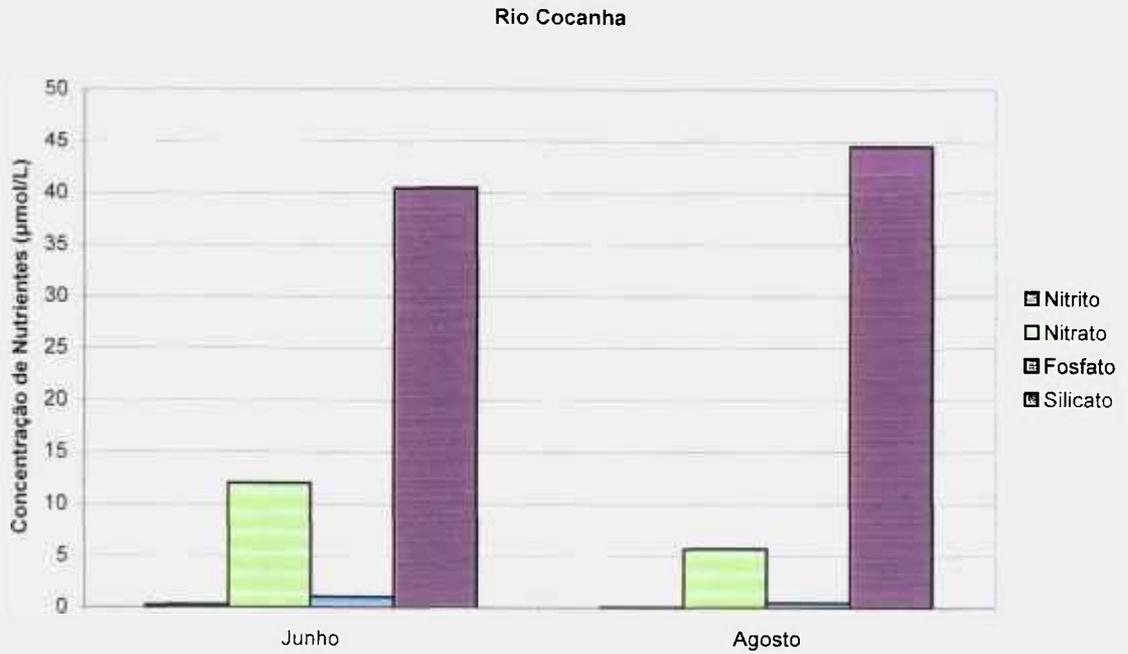


FIGURA 72 – Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Cocanha.

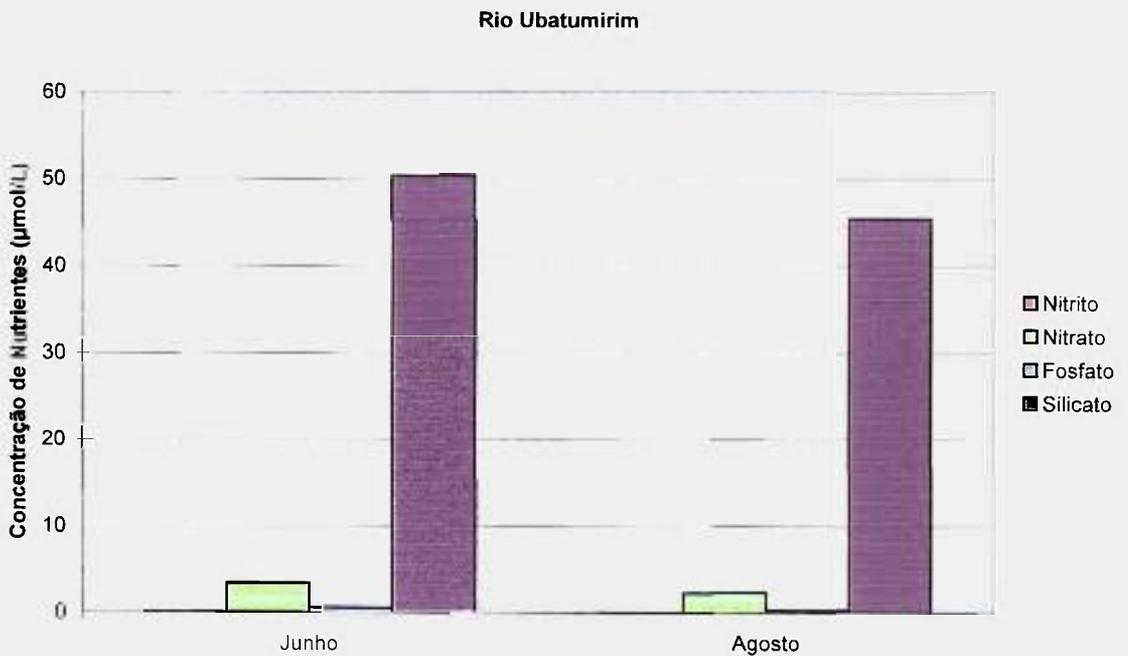


FIGURA 73 – Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses no Rio Ubatumirim.

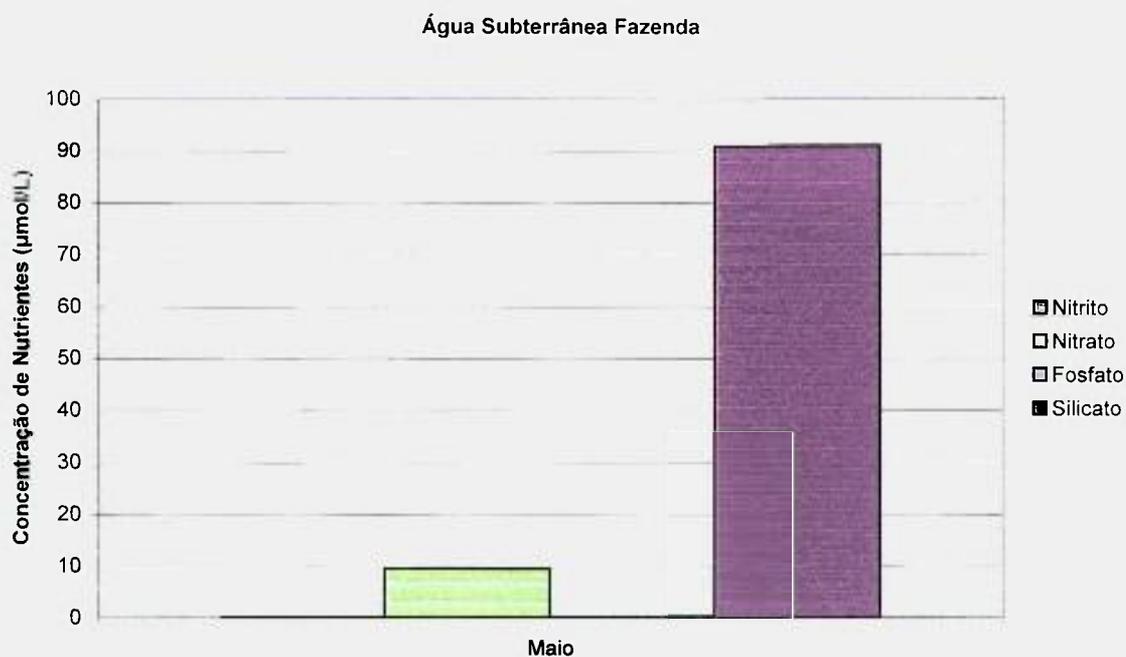


FIGURA 74 – Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio na água subterrânea da Praia da Fazenda.

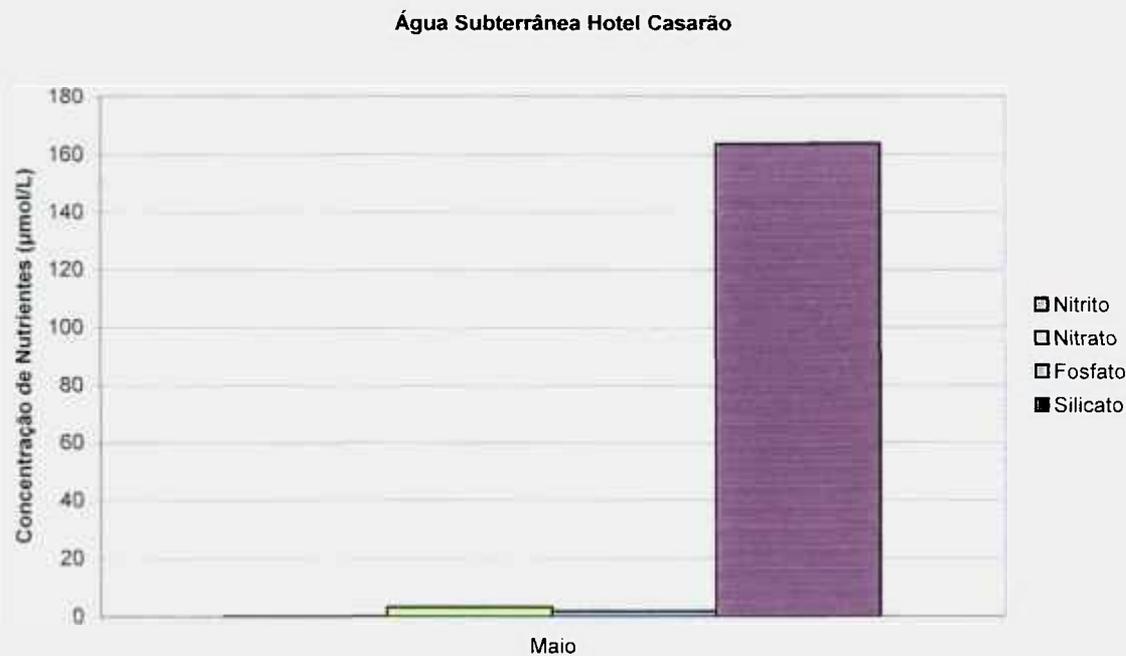


FIGURA 75 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio na água subterrânea do Hotel Casarão.

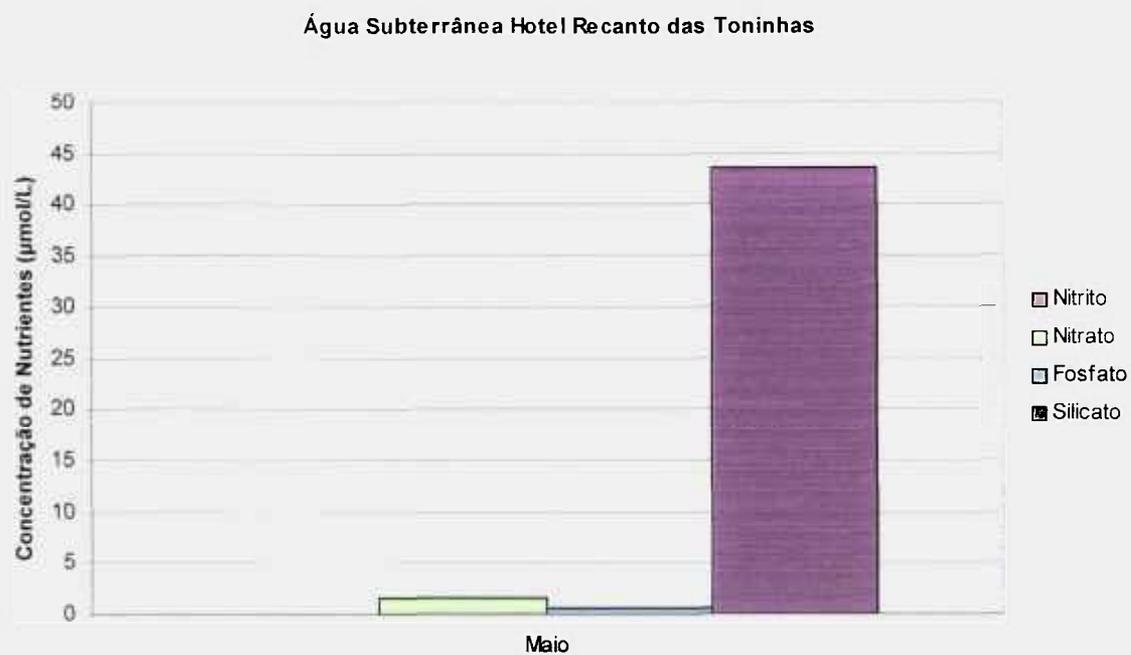


FIGURA 76 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Maio na água subterrânea do Hotel Recanto das Toninhas.

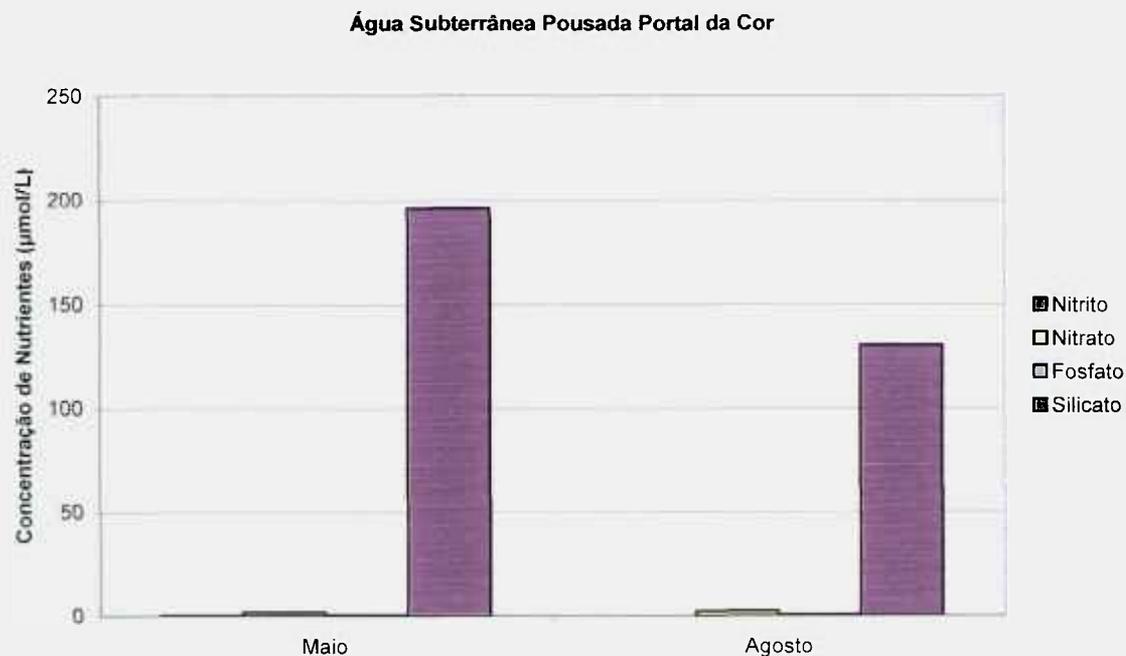


FIGURA 77 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses na água subterrânea da Pousada Portal da Cor.

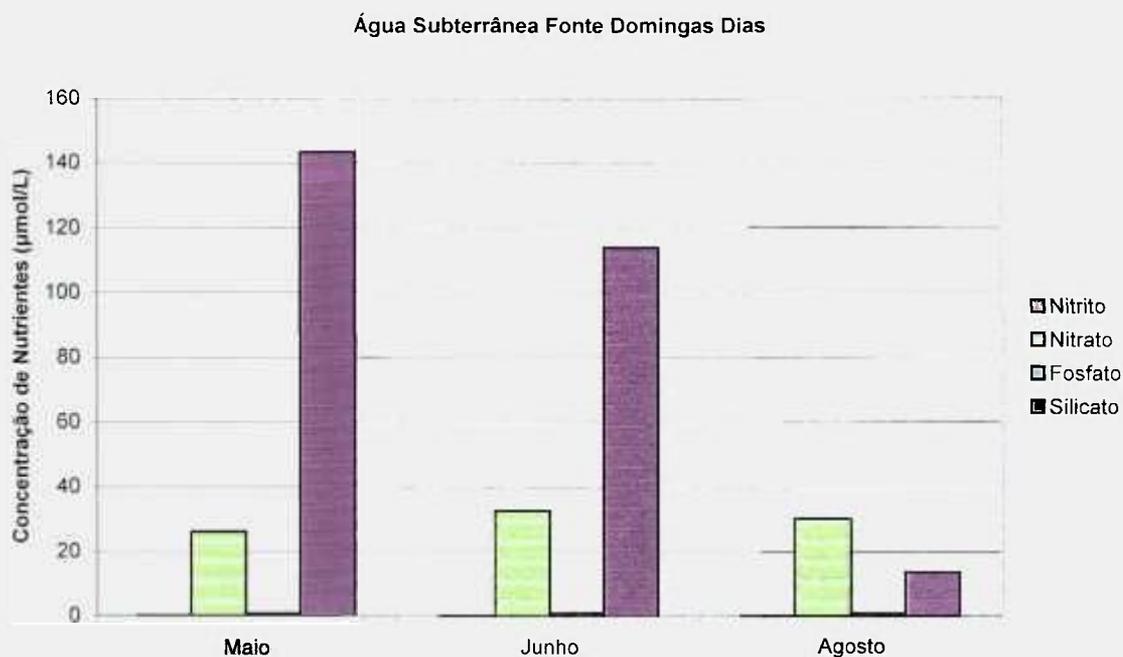


FIGURA 78 - Distribuição das concentrações de nutrientes ao longo dos meses na água subterrânea da Fonte Domingas Dias.



FIGURA 79 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Junho na água subterrânea da Praia da Maranduba.

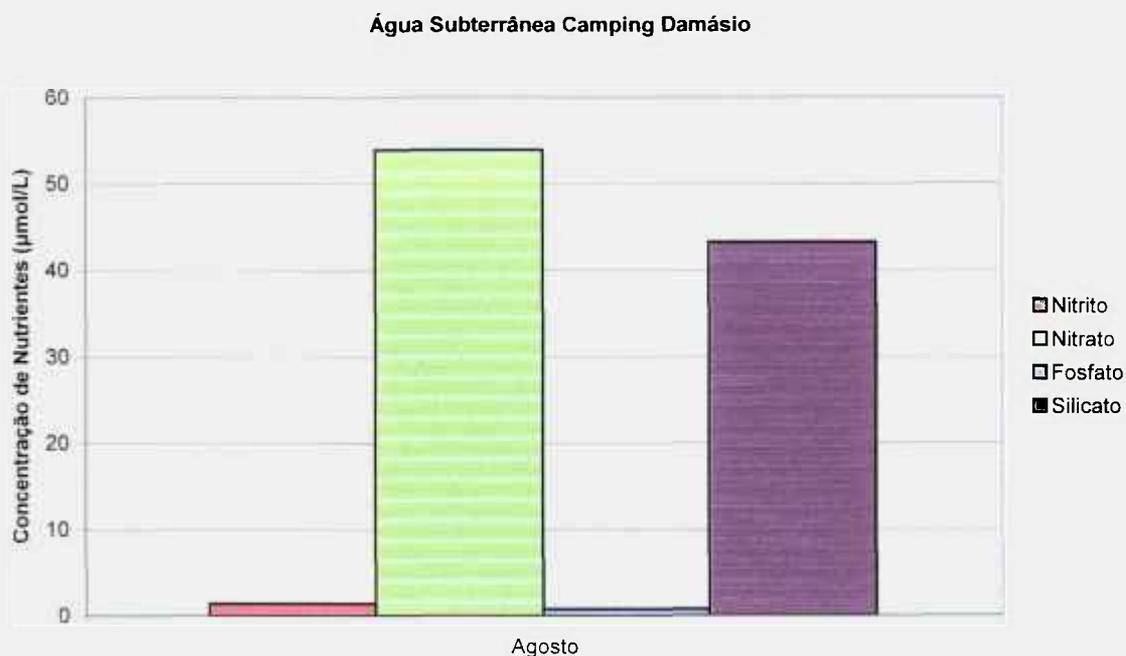


FIGURA 80 - Distribuição das concentrações de nutrientes no mês de Agosto na água subterrânea do Camping Damásio.

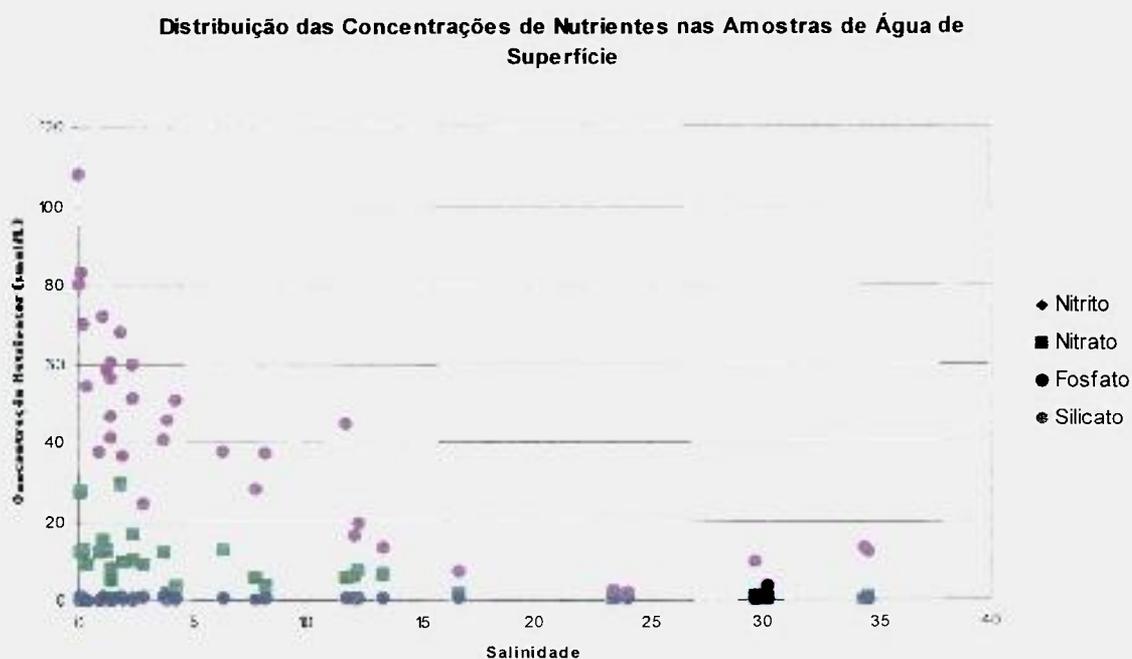


FIGURA 81 - Distribuição das concentrações de nutrientes em função da salinidade observada nas amostras de água dos rios.

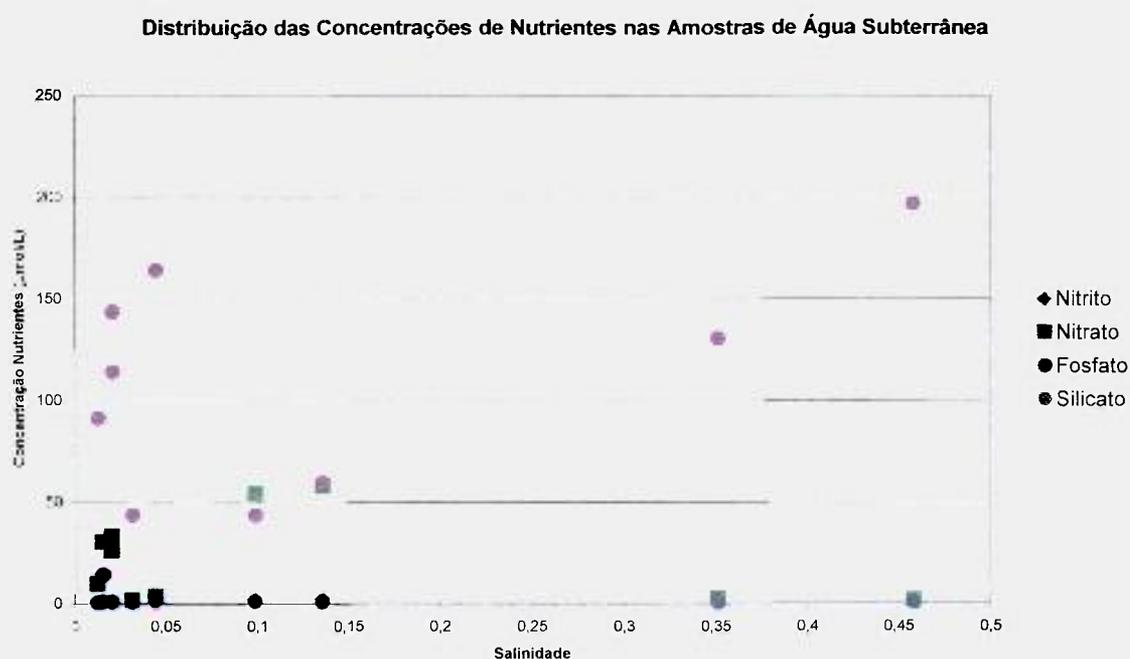


FIGURA 82 - Distribuição das concentrações de nutrientes em função da salinidade observada nas amostras de água subterrânea.

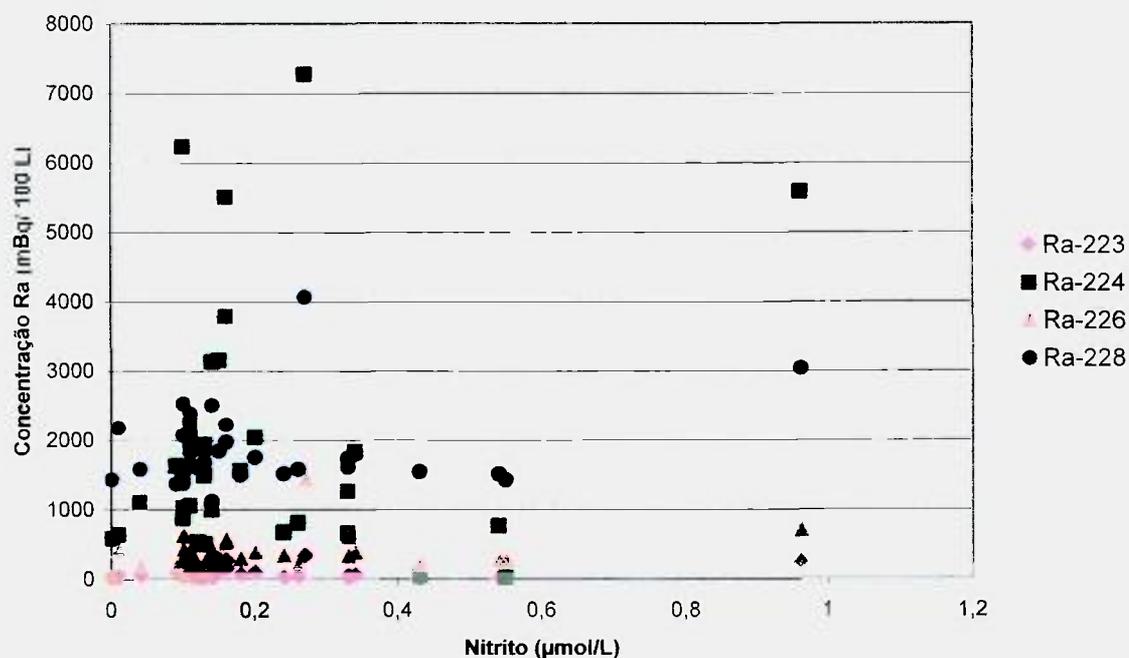


FIGURA 83 - Distribuição das concentrações de nitrito em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água de superfície.

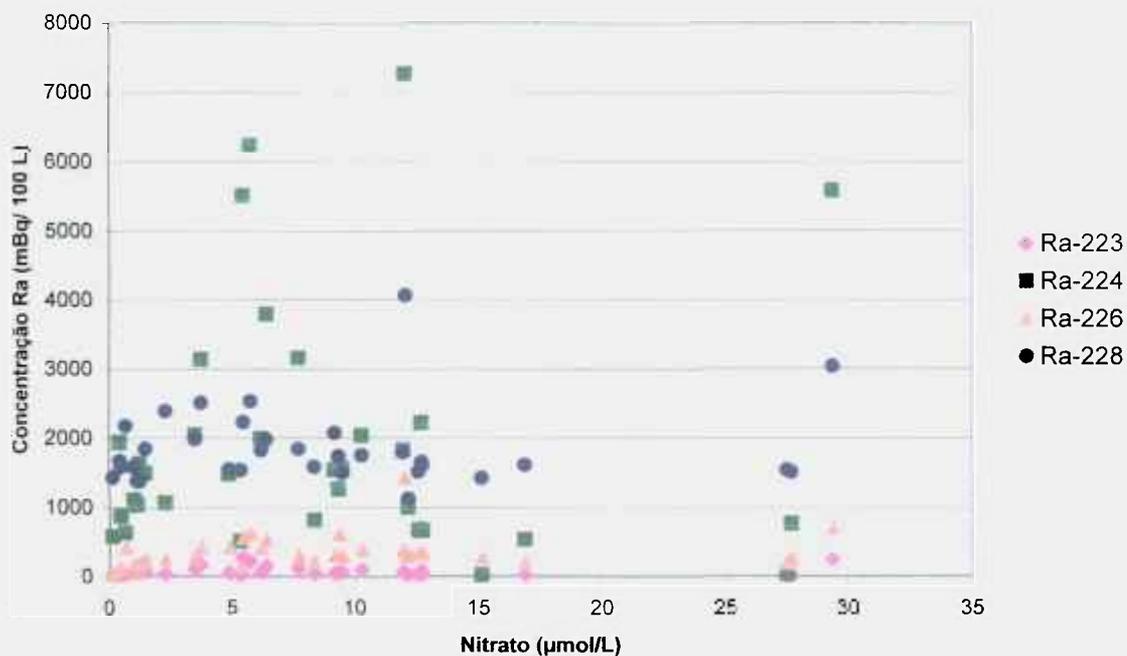


FIGURA 84 – Distribuição das concentrações de nitrato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água de superfície.

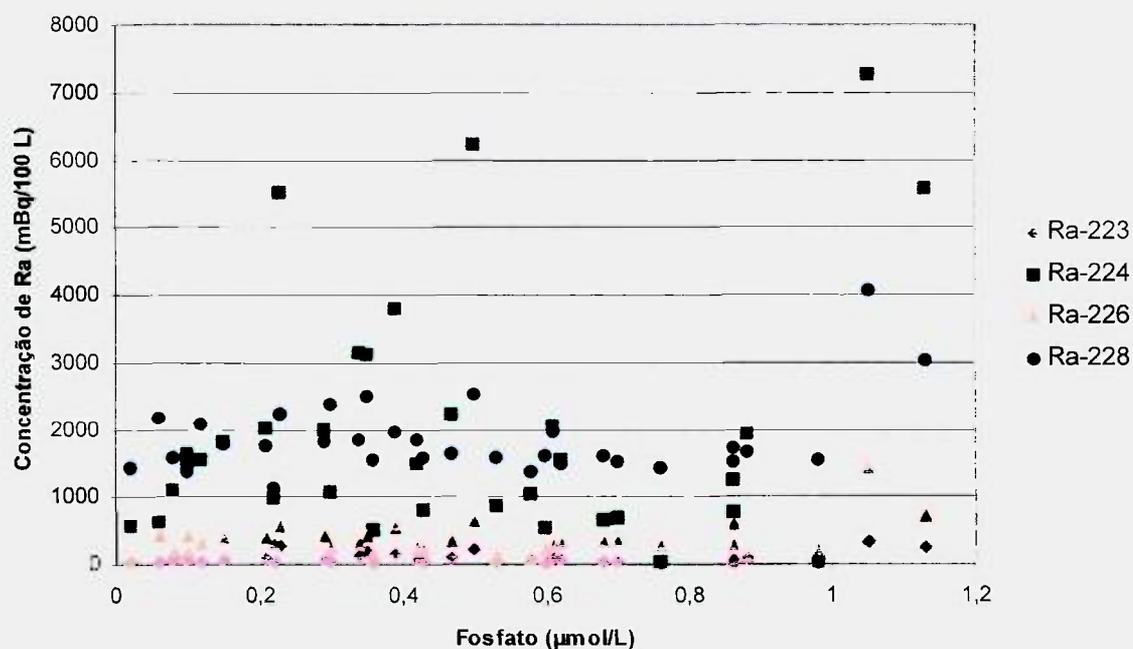


FIGURA 85 – Distribuição das concentrações de fosfato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água de superfície.

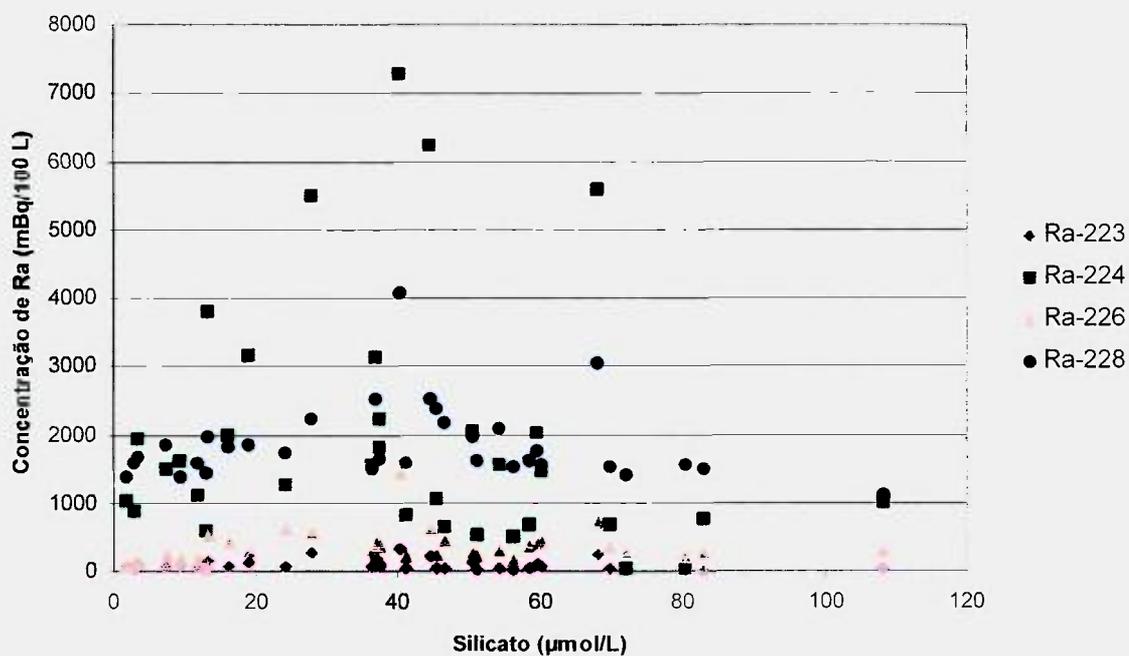


FIGURA 86 – Distribuição das concentrações de silicato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água de superfície.

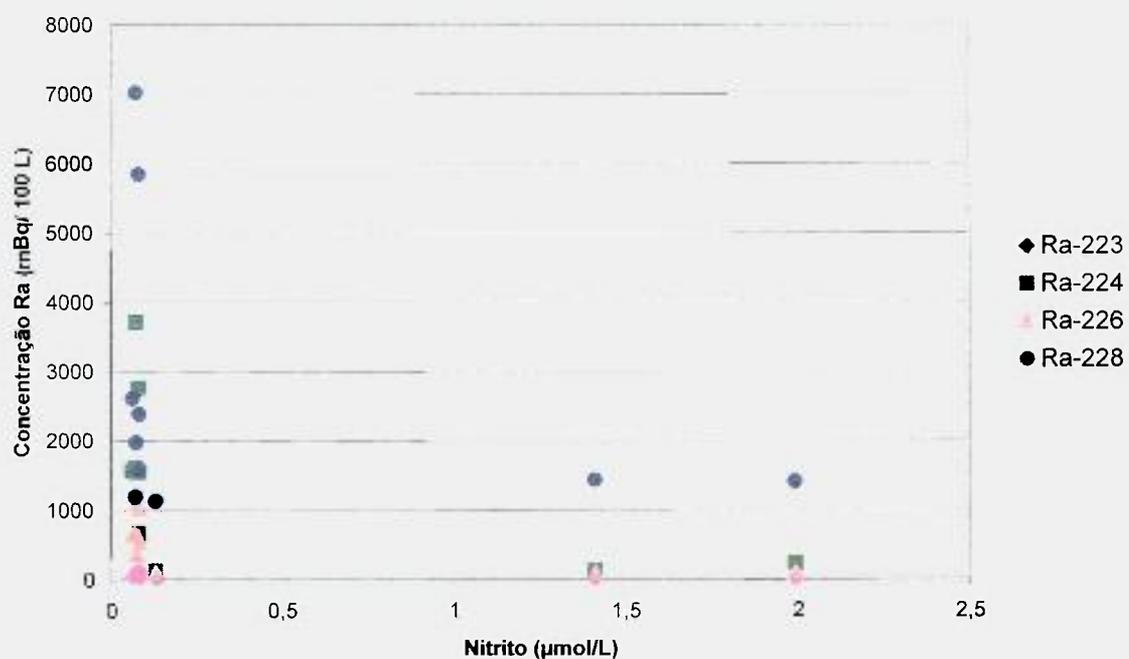


FIGURA 87 – Distribuição das concentrações de nitrito em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água subterrânea.

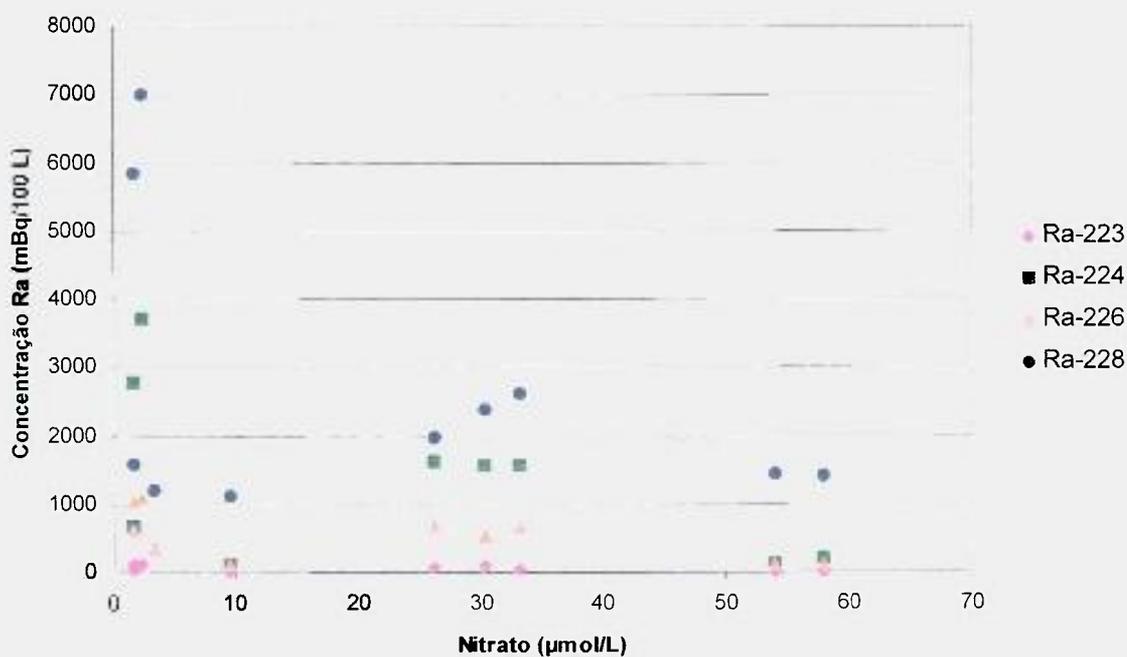


FIGURA 88 – Distribuição das concentrações de nitrato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água subterrânea.

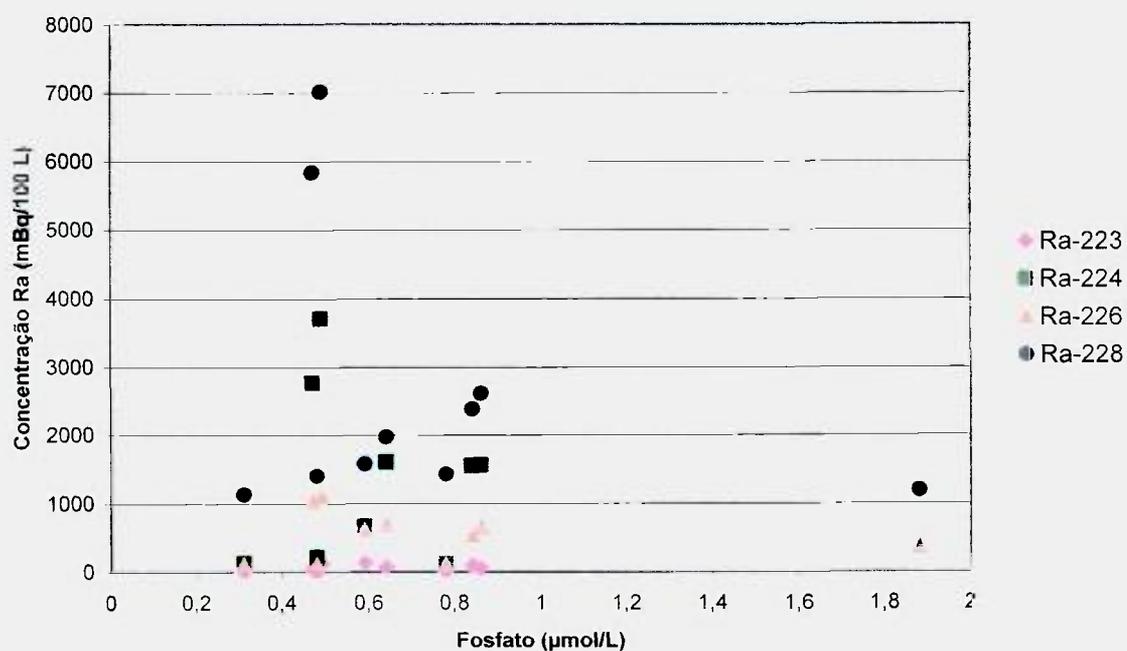


FIGURA 89 – Distribuição das concentrações de fosfato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água subterrânea.

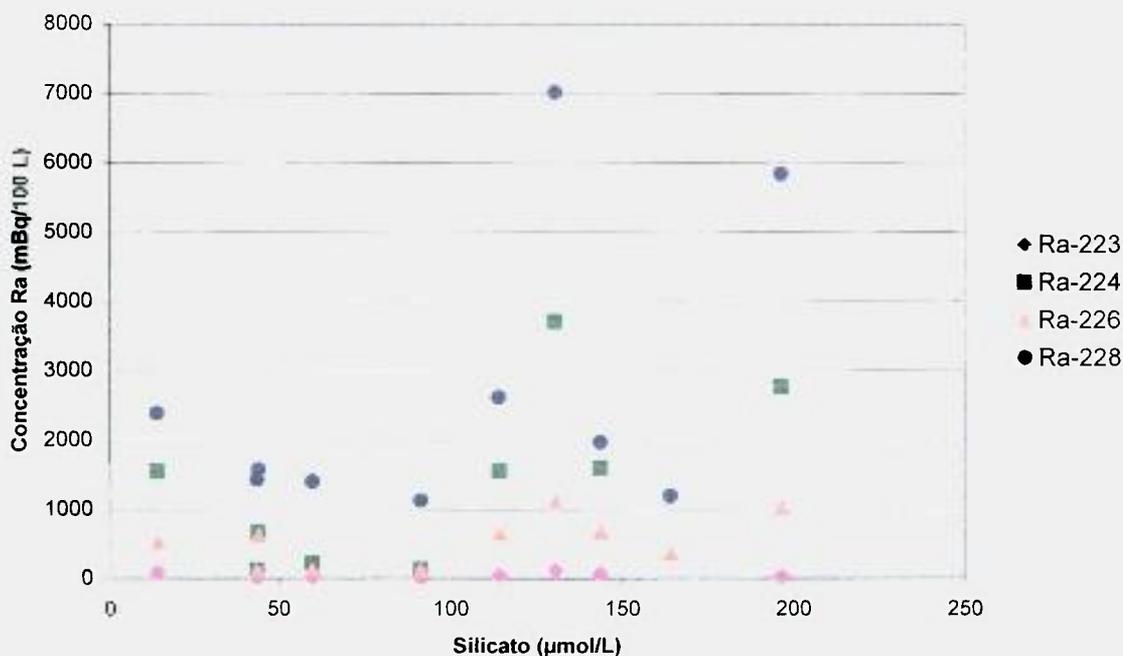


FIGURA 90 – Distribuição das concentrações de silicato em função das concentrações dos isótopos naturais de Ra observada nas amostras de água subterrânea.

Durante o período de investigação, foram obtidas concentrações de atividade de ^{223}Ra nas águas de superfície da região de Ubatuba de até $335 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$, enquanto as concentrações de atividade de ^{224}Ra variaram de $17 \text{ mBq } 100 \text{ L}^{-1}$ a $7.270 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$, os maiores valores tendo sido observados no Rio Cocanha. As concentrações de atividade de ^{226}Ra nas águas de superfície estudadas nas enseadas de Ubatuba variaram de $24 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ a $1424 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$, enquanto as concentrações de ^{228}Ra variaram de $1119 \text{ mBq } 100 \text{ L}^{-1}$ a $4058 \text{ mBq } 100 \text{ L}^{-1}$ (Rio Cocanha).

As razões de atividade $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ nas águas de superfície variaram de $0,1 \times 10^{-1}$ a $0,7 \times 10^{-1}$, enquanto as razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ estiveram no intervalo de 2,5 a 59,3, o maior valor tendo sido determinado no Rio Picinguaba na salinidade 37,5 (17/05/07). Esta razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ elevada determinada na região estuarina do Rio Picinguaba indica que neste local há uma grande troca destes isótopos com os sedimentos ou com a água subterrânea drenando próximo a ela. De fato, durante os trabalhos de amostragem notou-se que existem várias fontes de água doce drenando no local, ao longo de toda a extensão da praia.

As concentrações de Ba dissolvido nas águas de superfície variaram de $< 1,4 \mu\text{g g}^{-1}$ a $8,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e este elemento também apresentou-se em maior concentração nas águas do Rio Picinguaba.

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 os da série do ^{238}U e do ^{235}U . Estes resultados refletem a presença de uma concentração maior de ^{232}Th em relação ao ^{238}U nos sedimentos e rochas cristalinas da plataforma continental do Estado de São Paulo (Pereira *et al.*, 1986).

Nas amostras de água subterrânea foram encontradas concentrações de atividade de até $126 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ para ^{223}Ra , $3701 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ para ^{224}Ra , $1090 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ para ^{226}Ra e de $7009 \text{ mBq } 100\text{L}^{-1}$ para o ^{228}Ra . As maiores atividades foram encontradas nas amostras de água provenientes da Pousada Portal da Cor, localizada no bairro de Lagoinha (Ubatuba). Segundo os dados catalogados no DAEE (1990), a água é proveniente de um poço tubular profundo (170 m) cujo perfil estratigráfico é formado por sedimentos cenozóicos de origem flúvio-marinha (Quaternário) no trecho de 0-54 m de profundidade e por rochas do embasamento cristalino no trecho de 54-170 m.

As FIG. 20 a 36 apresentam diagramas de barras mostrando a distribuição das concentrações de atividade dos quatro isótopos naturais de Ra ao longo dos meses, em cada rio monitorado na região de Ubatuba e Caraguatatuba. Pode-se verificar que as maiores concentrações foram obtidas no mês de Junho/ 07. Isto pode ser novamente observado nas FIG. 47 a 50. Da mesma forma, as FIG. 37 a 46 e FIG. 51 a 54, apresentam a distribuição das concentrações de atividade de Ra nas amostras de água subterrânea por isótopo e ao longo dos meses, respectivamente.

As FIG. 55 e 56 mostram como se distribuem os quatro isótopos naturais de Ra nas águas de superfície e nas águas subterrâneas, em função da salinidade no período estudado. A FIG. 55 evidencia nitidamente que no caso das águas de superfície, o comportamento dos isótopos de Ra foi dominado pela sua liberação das fases particuladas em salinidades baixas e intermediárias (salinidades entre 0 e 15), comprovando os dados reportados na literatura em outros ambientes estuarinos (Li e Chan, 1979; Moore *et al.*, 1997).

Podemos observar nos gráficos que apresentam a distribuição das concentrações dos isótopos de Ra nas águas dos rios, que nestas amostras o ^{224}Ra é o isótopo presente em maiores concentrações, em virtude da sua regeneração e liberação mais rápida dos sedimentos e do material particulado em suspensão com o aumento da força-iônica da solução (que é função da sua meia-vida mais curta, quando comparada a dos demais isótopos de Ra). Já no caso das águas subterrâneas, o ^{228}Ra é o isótopo que se apresenta em maiores concentrações, em consequência do alto teor de ^{232}Th nas rochas e sólidos dos aquíferos da região. As maiores concentrações de silicato também foram observadas nas águas subterrâneas que apresentaram alta concentração de ^{228}Ra . Outros autores também reportaram uma forte correlação entre as concentrações de silicato e Ra na água subterrânea e água salinizada (Moore e Shaw, 1998; Moore, 1999).

Para que fosse possível conhecer os níveis de atividade de alguns radionuclídeos naturais na região de interesse, foram coletados sedimentos dos rios. Como apresentado no Capítulo 5, as concentrações de atividade destes radionuclídeos foram determinadas por espectrometria gama. A partir dos dados apresentados nas TAB. 36 e 37, as atividades de ^{226}Ra foram calculadas pelos fotopicos dos seus produtos de decaimento ^{214}Bi (609 keV) e ^{214}Pb (295 e 352 keV). As atividades do ^{228}Ra foram calculadas pelo seu produto de decaimento ^{228}Ac (911 e 968 keV).

Da mesma forma, como não haviam dados disponíveis na literatura, foram determinadas as concentrações dos isótopos naturais de U e Th nas amostras de água de superfície e subterrânea (TAB. 38 e 39). As concentrações de ^{228}Th determinadas nas águas dos rios variaram de $0,48 \pm 0,07 \text{ mBq L}^{-1}$ a $2,12 \pm 0,23 \text{ mBq L}^{-1}$, as de ^{230}Th de $<0,15 \text{ mBq L}^{-1}$ a $1,80 \pm 0,21 \text{ mBq L}^{-1}$ e as de ^{232}Th de $0,23 \pm 0,06 \text{ mBq L}^{-1}$ a $0,91 \pm 0,15 \text{ mBq L}^{-1}$. As concentrações de ^{234}U nas águas dos rios variaram de $<0,14 \text{ mBq L}^{-1}$ a $34,9 \pm 1,50 \text{ mBq L}^{-1}$, as de ^{235}U de $< 0,15 \text{ mBq L}^{-1}$ a $1,43 \pm 0,14 \text{ mBq L}^{-1}$ e as de ^{238}U de $<0,28 \text{ mBq L}^{-1}$ a $30,8 \pm 1,40 \text{ mBq L}^{-1}$. Pode-se observar nas Tab. 38 e 39 que as concentrações de ^{238}U dissolvido nas águas dos rios e águas subterrâneas são maiores que as de ^{232}Th . Isto mostra que os isótopos de U são solubilizados decaindo para um isótopo de Th que é imediatamente adsorvido ao material particulado em suspensão e/ ou sedimentos.

A estimativa dos fluxos médios de ^{226}Ra , ^{228}Ra e de Ba das águas de superfície para as enseadas de Ubatuba foi realizada utilizando-se um balanço de massas (Eq. 10). Estes resultados são apresentados na TAB. 40. Para tanto, assumiu-se a hipótese de estado estacionário e desprezou-se as eventuais alterações no volume de água ocasionada pelos fenômenos de evaporação e precipitação. Segundo este modelo, a seguinte expressão pode ser derivada da conservação do volume d'água (Q), da salinidade (S) e da concentração de um elemento conservativo (C). Para os cálculos, os seguintes valores médios foram utilizados:

C_R = descarga fluvial média de ^{226}Ra (3440 mBq m^{-3}), ^{228}Ra (17480 mBq m^{-3}) e Ba dissolvido ($4,4 \text{ g m}^{-3}$) para as enseadas de Ubatuba.

Q_R = volume total de água descarregado por todos os rios estudados ($105 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$); em uma área total de drenagem de 1977 km^2 (DAEE, 1990).

$S_0 = 34,6$ (presente trabalho).

$S_E = 30,6$ (Moore e Oliveira, 2008)

C_0 = concentrações médias de ^{226}Ra (1500 mBq m^{-3}), ^{228}Ra (4090 mBq m^{-3}) e Ba ($4,1 \text{ g m}^{-3}$) na água do mar da região de interesse (Moore e Oliveira, 2008; Povinec *et al.*, 2008).

C_E = Concentrações médias de ^{226}Ra (2300 mBq m^{-3}), ^{228}Ra (7450 mBq m^{-3}) e Ba ($5,5 \text{ g m}^{-3}$) nas águas estuarinas da região de interesse (Moore e Oliveira, 2008; Povinec *et al.*, 2008).

TABELA 40 – Fluxos médios de ^{226}Ra , ^{228}Ra e de Ba das águas de superfície para as enseadas de Ubatuba, São Paulo.

Elemento Conservativo	I_c (g m^{-3} e/ ou Bq m^{-3})
^{226}Ra	553
^{228}Ra	1646
Ba dissolvido	1240

Considerando-se as concentrações médias de ^{226}Ra , ^{228}Ra e de Ba determinados nas águas de superfície estudadas e utilizando-se um modelo estacionário fundamentado nas hipóteses de conservação do volume, da salinidade e das concentrações destes elementos, os fluxos médios para as enseadas de Ubatuba foram estimados. Estes fluxos médios foram de 553 Bq m^{-3} para o ^{226}Ra , de 1646 Bq m^{-3} para o ^{228}Ra e de 1240 g m^{-3} para o Ba.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

Nas últimas décadas, a determinação dos isótopos naturais das séries do ^{238}U e do ^{232}Th em matrizes ambientais tem tido ampla aplicabilidade. Os resultados obtidos nestas pesquisas têm contribuído, principalmente, para um melhor entendimento dos processos geológicos que ocorrem na crosta terrestre, dos processos de transporte em sistemas rocha-água e do comportamento físico-químico destes radionuclídeos em ambientes variados.

A ocorrência dos isótopos naturais de Ra em águas superficiais e subterrâneas é governada pelo comportamento físico e químico do urânio, do tório e do rádio, nos aquíferos e depósitos superficiais. O urânio e o tório apresentam, geralmente, comportamentos muito similares, exceto que o tório apresenta em solução apenas um estado de oxidação e é praticamente imóvel a baixas temperaturas. Do ponto de vista físico-químico, sabe-se que o urânio e o rádio são bem mais solúveis no ambiente aquático que o tório, o actínio e o protactínio.

A importância relativa dos processos físicos de recuo alfa e dos processos químicos de troca-iônica, adsorção e precipitação no comportamento destes radionuclídeos têm sido amplamente estudadas e as duas maiores fontes de incertezas observadas em sistemas rocha-água são decorrentes do desconhecimento de parte dos sólidos do aquífero e da composição total da solução.

Nos últimos cinco anos, nosso grupo de pesquisa utilizou os isótopos naturais de Ra e ^{222}Rn como traçadores da descarga de águas subterrâneas e das taxas de mistura de massas d'água na região costeira de Ubatuba. No caso particular deste trabalho de mestrado, nosso objetivo principal foi examinar os fluxos fluviais dos isótopos de Ra e de Ba dissolvido para estas enseadas. Até hoje, as trocas destes elementos devido às interações da água subterrânea/água de superfície/água do mar eram desconhecidas. Estes dados eram essenciais para a realização de qualquer estimativa quantitativa no cenário de interesse envolvendo o balanço de massas destes elementos conservativos.

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram que os processos que influenciam a transferência de Ra do sólido para a solução estão relacionados principalmente com a composição química da água. Concentrações aumentadas destes isótopos de Ra foram encontradas em águas com salinidade elevada, comprovando os dados publicados na literatura. Os resultados indicaram que a concentração de Ra em solução é muito mais dependente da salinidade e da composição química da água que das concentrações de Ra propriamente ditas nos sedimentos e/ou rochas matriz.

Nas águas de superfície estudadas neste trabalho, as maiores concentrações de ^{224}Ra e ^{228}Ra foram observadas no Rio Cocanha. A maior razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ de 59,3 foi determinada no Rio Picinguaba na salinidade 34,5 (17/05/07). Esta razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ elevada determinada na região estuarina do Rio Picinguaba revelou que neste local há uma grande troca destes isótopos com os sedimentos ou com a água subterrânea drenando próximo a ela. De fato, durante os trabalhos de amostragem notou-se que existem várias fontes de água doce drenando ao longo de toda a extensão da praia. As maiores concentrações de Ba dissolvido nas águas de superfície também foram observadas nas águas do Rio Picinguaba.

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 os da série do ^{238}U e do ^{235}U . Estes resultados refletem a presença de uma concentração maior de ^{232}Th em relação ao ^{238}U nos sedimentos e rochas cristalinas da plataforma continental do Estado de São Paulo.

Quanto à presença dos isótopos naturais de Ra nas águas subterrâneas, as maiores atividades foram encontradas nas amostras de água provenientes da Pousada Portal da Cor, localizada no bairro de Lagoinha (Ubatuba).

As distribuições das concentrações de atividade dos quatro isótopos naturais de Ra ao longo dos meses nas águas de superfície evidenciaram que as maiores concentrações foram obtidas no mês de Junho/ 07. As distribuições dos isótopos naturais de Ra nas águas de superfície em função da salinidade mostrou que o comportamento dos isótopos de Ra foi

dominado pela sua liberação das fases particuladas em salinidades baixas e intermediárias (salinidades entre 0 e 15), comprovando os dados reportados na literatura em outros ambientes estuarinos.

O trabalho também evidenciou que nas águas dos rios com o aumento gradual da salinidade o ^{224}Ra é o isótopo presente em maiores concentrações, em virtude da sua regeneração e liberação mais rápida dos sedimentos e do material particulado em suspensão com o aumento da força-iônica da solução (que é função da sua meia-vida mais curta, quando comparada a dos demais isótopos de Ra). Já no caso das águas subterrâneas, o ^{228}Ra é o isótopo que se apresenta em maiores concentrações, em consequência do alto teor de ^{232}Th nas rochas e sólidos dos aquíferos da região. As maiores concentrações de silicato também foram observadas nas águas subterrâneas que apresentaram alta concentração de ^{228}Ra .

As concentrações de ^{238}U dissolvido determinado nas águas dos rios e águas subterrâneas são maiores que as de ^{232}Th . Isto mostra que os isótopos de U são solubilizados decaindo para um isótopo de Th que é imediatamente adsorvido ao material particulado em suspensão e/ ou sedimentos.

A estimativa dos fluxos médios de ^{226}Ra , ^{228}Ra e de Ba das águas de superfície para as enseadas de Ubatuba foi realizada utilizando-se um balanço de massas, assumindo-se a hipótese de estado estacionário e desprezando-se as eventuais alterações no volume de água ocasionada pelos fenômenos de evaporação e precipitação.

Considerando-se as concentrações médias de ^{226}Ra , ^{228}Ra e de Ba determinados nas águas de superfície estudadas e utilizando-se um modelo estacionário fundamentado nas hipóteses de conservação do volume, da salinidade e das concentrações destes elementos, os fluxos médios para as enseadas de Ubatuba foram estimados. Estes fluxos médios foram de 553 Bq m^{-3} para o ^{226}Ra , de 1646 Bq m^{-3} para o ^{228}Ra e de 1240 g m^{-3} para o Ba.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, D.R.; CHARETTE, M.A.; ALLEN, M.C.; RAGO, A.; KROEGER, K.D. Radiochemical estimates of submarine groundwater discharge to Waquoit Bay, Massachusetts. *Biol. Bull*, vol. 205, p. 246-247, 2003.
- ANDERSON, N.R.; HUME, D.N. The strontium and barium content of sea water. In: Traceorganics in water, Washington, DC, American Chemical Society, p. 296-307 (Advances in Chemistry Series No. 73), 1968.
- ASADOV, A.; KROFCHECK, D.; GREGORY, M. Application of gamma-ray spectrometry to the of grain size distribution of beach and rivers sands. *Marine Geology*, vol. 179, p. 203-211, 2001.
- BACON, M.P.; EDMOND, J.P. Barium at Geosecs III in the Southwest Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 16, p. 66-74, 1972.
- BALISTRIERI, L.S.; MURRAY, J.W. The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: The influence of Mn (hydr)oxides on metal adsorption. *Geochim.Cosmochim.Acta*, vol. 50, p. 2235-2243, 1986.
- BERNAT, M.; CHURCH, T.; ALLEGRE, C.J. Barium and strontium concentrations in Pacific and Mediterranean sea water profiles by direct isotope dilution mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 16, p. 75-80, 1972.
- BISHOP, J.K. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*, vol.332, p. 341-343, 1988.
- BLANCHARD, R.L.; OAKES, D. Relationships between uranium and radium in coastal marine shells and their environment. *Journal of Geophysical Research*, vol.70, p. 2911-2921, 1965.
- BOLTER, E.; TUREKIAN, K.K.; SCHULTZ, D.F. The distribution of rubidium, cesium and barium in the oceans. *Geochim.Cosmochim.Acta*, vol. 28, p. 1459-1466, 1964.
- BOYLE, E.A.; EDMOND, J.M.; SHOLKOVITZ, E.R. On the mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim.Cosmochim.Acta*, vol. 41, p. 1313-1324, 1977.
- 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, p. 915-922, 1998.
- BROECKER, W.S.; LI, Y.H.; CROMWELL, J. Radium-226 and radon-222: concentration in Atlantic and Pacific Oceans. *Science*, vol.158, p.1307-1310, 1967.

- BROOKS, R.R. Pollution through trace elements. In: Bockris, J.O.M., ed. *Environmental Chemistry*, New York, Plenum Press, p. 429-476, 1978.
- BROUDRAUX, B.P.; HUETTEL, M.; FROSTER, S.; JAHNKE, R.A.; McLACHLAN, A.; MIDDELBURG, J.J. Permeable marine sediments: overturning an old paradigm. *EOS*, vol. 82, p. 133-136, 2001.
- BURNETT, W.C. Offshore springs and seeps are focus of working group. *EOS*, vol. 80, p. 13-15, 1999.
- BURNETT, W.C.; DULAIOVA, H. Radon as a tracer of submarine groundwater discharge into a boat basin in Donnalucata, Sicily. *Continental Shelf Research*, vol. 26, p. 862 – 873, 2006.
- CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P.; WEATHERLY, G.L. Estimating groundwater discharge into the northeastern Gulf of Mexico using radon-222. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 144, p. 591-604, 1996.
- CAMBARERI, T. C.; EICHNER, E. M. Watershed delineation and groundwater discharge to a coastal embayment. *Ground Water*, vol. 36, p. 626-634, 1998.
- CARROLL, J.; FALKNER, K.K.; BROWN, E. T.; MOORE, W. S. The role of the Ganges-Brahmaputra mixing zone in supplying barium and ^{226}Ra to the Bay of Bengal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, p. 2981-2990, 1993.
- 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), p.135-151, 1987.
- CHARETTE, M.A.; BUESSELER, K.O.; ANDREWS, J.E. Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater derived nitrogen to a Cape Cod estuary. *Limnol. Oceanogr*, vol. 46, p. 465-470, 2001.
- CHARETTE, M.A.; SHOLKOVITZ, E.R. Trace element cycling in a subterranean estuary part 2: geochemistry of the pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, p. 811-826, 2006.
- CHOW, T.J.; GOLDBERG, E.D. On the marine geochemistry of barium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 20, p. 192-198, 1960.
- CHOW, T.J.; PATTERSON, C.C. Concentration profiles of barium and lead in Atlantic waters off Bermuda. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 1, p. 397-400, 1966.
- CHOW, T.J. Barium in Southern California waters: A potential indicator of marine drilling contamination. *Science*, vol. 193, p. 57-58, 1976.

- CHOW, T.J.; EARL, J.L.; REED, J. H.; HANSEN, N.; OROHAN, V. Barium content of marine sediments near drilling sites: A potential pollutant indicator. *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 9, p. 97-99, 1978.
- CHUNG, Y.C. Radium-226 and Ra-Ba relationships in Antarctic and Pacific waters. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 23, p. 125, 1974.
- COFFEY, M.; DEHAIRS, F.; COLLETTE, O.; LUTHER, G.; CHURCH, T.; JICKELLS, T. The behavior of dissolved barium in estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, vol. 45, p. 113-121, 1997.
- CONSIDINE, D.M. Van Nostrand's scientific encyclopedia, 5th ed., New York, Van Nostrand reinhold Company, 1976.
- CORBETT, D.R.; DILLON, K.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J. Estimating the groundwater contribution into Florida bay via natural tracers ²²²Rn and CH₄. *Limnology and Oceanography*, vol. 45, p.1546-1557, 2000.
- CHEMICAL RUBBER PUBLISHING COMPANY (CRC). Handbook of chemistry and physics, 68th ed., Florida, 1988.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. *Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo*. Governo do Estado de São Paulo. São Paulo, 1990. Documento Síntese.
- DELANG, G. B.; CATALANO, G.; KLINKHAMMER, G. P.; LUTHER, G. W. The interface between oxic seawater and the anoxic Bannock brine: its sharpness and the consequences for the redox-related cycling of Mn and Ba. *Marine Chemistry*, vol.31, p. 205-217, 1990.
- 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, p. 903-910, 1981.
- DeMASTER, D.J.; KUEHL, S.A.; NITTROUER, C.A. Biological uptake and accumulation of silica on the Amazon continental shelf. *Geochim.Cosmochim.Acta*, vol. 47, p. 1713-1723, 1983.
- DeMASTER, D.J.; KUEHL, S.A.; NITTOUER, C. A. Nature of sediment accumulation on the Amazon continental shelf. *J.Cont.Shelf.Res.*, vol. 6, p. 209-225, 1986.
- DUNCAN, T.; SHAW, T.J. The mobility of rare earth elements and redox sensitive elements in the groundwater/ seawater mixing zone of a shallow coastal aquifer. *Aquat. Geochim.*, vol. 9, p. 233-255, 2003.
- DYMOND, J.; SUESS, E.; LYLE, M. Barium in deep-sea sediments: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanogr*, vol. 7, p. 163-181, 1992.

- EDMOND, J.M.; BOYLE, E.D.; DRUMMOND, D.; GRANT, B.; MISLICK, T. Desorption of barium in the plume of the Zaire (Congo) River. *Neth J. Sea Res.*, vol. 12, p. 324-328, 1978.
- ELSINGER, R.J.; MOORE, W.S. Ra-226 behaviour in the Pee Dee River-Winyah Bay estuary. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 48, p. 239-249, 1980.
- ELSINGER, R.J.; MOORE, W.S. Ra-224, Ra-228 and Ra-226 sources in Winyah Bay and Delaware Bay. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 64, p. 430-436, 1983.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Health effects assessment for barium*. Ohio, 1984.
- FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J. *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações*. Fortaleza: Serviço Geológico do Brasil, 1997.
- GANESHARAM, R. S.; FRANÇOIS. R.; COMMEAU. J.; BROWN-LEGER, S. L. An experimental investigation of barite formation in seawater. *Geochim.Cosmochim.Acta*, vol. 67, p. 2599-2605, 2003.
- GARBARINO, J.R.; TAYLOR, H.E. A babington-type nebulizer for use in the analysis of natural water by inductively coupled plasma spectrometry. *Appl. Spectrosc*, vol. 34, p. 584, 1980.
- GIFFIN, C.; KAUFMAN, A.; BROECKER, W. S. Delayed coincidence counter for assay of actinon and thoron. *J. Geophys*, vol. 68, p. 1749 – 1757, 1963.
- GILMORE, G.; HEMINGWAY, J.D. *Practical Gamma Spectrometry*, John Wiley & Sons, NY, 1995.
- GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. *Methods of Seawater Analysis*, 2nd ed. Verlag Chemie, Weinhein, 1983.
- GUAY, C.K., FALKNER, K.K. A survey of dissolved barium in the estuaries of major Arctic rivers and adjacent seas. *Cont. Shelf Res.*, vol. 18, p. 859-882, 1998.
- HANOR, J.S.; CHAN, L.H. Non-conservative behavior of barium during mixing of Mississippi River and Gulf of Mexico waters. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 37, p. 242-250, 1979.
- JOHANNES, R. The ecological significance of the submarine discharge of groundwater, *Marine Ecology Progress Series*, vol. 3, p. 365-373, 1980.
- KAUFMAN, A.; TRIER, R.M.; BROECKER, W.S.; FEELY, H.W. Distribution of ²²⁸Ra in the world ocean. *Journal of Geophysical Research*, vol. 78, p.8827-8848, 1973.

- KELLEY, R.P.; MORAN, S.B. Seasonal changes in groundwater input to a well-mixed estuary estimated using radium isotopes and implications for coastal nutrient budgets. *Limnol. Oceanogr.*, vol. 47, p. 1796-1807, 2002.
- KEY, R.M.; STALLARD, R.F.; MOORE, M.S. SARMIENTO, J.L. Distribution and flux of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Amazon River Estuary. *Journal of Geophysical Research*, vol. 90, p. 6995-7004, 1985.
- KIRBY, H.W.; MURREL, L.S. *The radiochemistry of radium*. USA. National Academy of Sciences (Nuclear Science Series NAS-NS 3057), 1964.
- KOHOUT, F.A. Submarine springs: A neglected phenomenon of coastal hydrology. *Hydrology*, vol. 26, p. 391-413, 1966.
- KOJOLA, W.H.; BRENNIMAN, G.R.; CARNOW, B.W. A review of environmental characteristics and health effects of barium in public waters supplies. *Rev. Environ. Health*, 3(1): p. 79-95, 1978.
- KREST, J.M.; MOORE, W.S.; GARDNER, L.R.; MORRIS, J. Marsh nutrient export supplied by groundwater discharge: evidence from radium measurements. *Glob. Biogeochem. Cycles*, vol. 14, p. 167-176, 2000.
- KUEHL, S. A.; DeMASTER, D.J.; NITTOUER, C. A. Nature of sediment accumulation on the Amazon continental shelf. *J. Cont. Shelf. Res.*, vol. 6, p. 209-225, 1986.
- LaROCHE, J.; NUZZI, R.; WATERS, R.; WYMAN, K.; FALKOWSKI, P.G.; WALLACE, D.W.R. Brown tide blooms in Long Island's coastal waters linked to interannual variability in groundwater flow. *Glob. Change Biol.*, vol. 3, p. 397-410, 1997.
- LEDERER, C.M.; HOLLANDER, P.M.; PERLMAN, I. Table of the isotopes, 6th ed., New York, John Wiley and Sons, 1967.
- LEVY, D.M.; MOORE, W.S. ^{224}Ra in continental shelf waters. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 73, p. 226-230, 1985.
- LI, Y.H.; KU, T.L.; MATHIEU, G.G.; WOLGEMUTH, K. Barium in the Antarctic Ocean and implications regarding the marine geochemistry of Ba and ^{226}Ra . *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 19, p. 352, 1973.
- 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, p. 237-241, 1977.
- LI, Y.H.; CHAN, L.H. Desorption of Ba and Ra-226 from river-borne sediments in the Hudson Estuary. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 43, p. 343-350, 1979.

- MESQUITA, A.R. Marés, circulação e nível do mar na Costa Sudeste do Brasil. *Relatório Fundespa*, São Paulo, 1997.
- MISHRA, S. P.; TIWARY, D. Radiotracer technique in adsorption studies. Efficient removal of Ba(II) from aqueous solutions by hydrous manganese oxide. *J. Radioanaly. Nuclear Chem*, vol. 170, p. 133-141, 1993.
- MOORE, W.S. Oceanic concentrations of ^{226}Ra . *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 2, p. 231-234, 1969.
- MOORE, W. S.; REID, D. F. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *J. Geophys. Res.*, vol. 90, p. 6983-6994, 1976.
- MOORE, W.S. Radium isotopes in the Chesapeake Bay. *Estuar. Coast. Shelf Sc*, vol. 12, p. 713-723, 1981.
- MOORE, W.S.; ASTWOOD, H.; LINDSTROM, C. Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, p. 4285-4298, 1995.
- MOORE, W.S. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments, *Nature*, vol. 380, p. 612-614, 1996.
- 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, p. 1321-1329, 1996.
- MOORE, W. S. High fluxes of radium and barium from the mouth of the Ganges-Brahmaputra River during low river discharge suggest a large groundwater source. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 150, p. 141-150, 1997.
- MOORE, W.S.; SHAW, T.J. Chemical signals from submarine fluid advection onto the continental shelf. *J. Geophys. Res.*, vol. 103, p. 21543-21552, 1998.
- MOORE, W.S. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water, *Marine Chemistry*, vol. 65, p. 111-125, 1999.
- MOORE, W.S. Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes. *Biogeochemistry*, vol. 66, p. 75-93, 2003.
- MOORE, W.S.; OLIVEIRA, J. Determination of residence time and mixing processes of the Ubatuba, Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. *Estuar. Coast. Shelf Science*, vol. 76, p. 512-521, 2008.
- NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES (NAS). *Drinking water and health*. Washington, DC, 1977.

- OCORRÊNCIA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA, disponível em
<www.meioambiente.pro.br/agua/guia/ocorrencia.htm>. Acesso em 12/12/2006.
- OLIVEIRA, J. 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.
- OUYANG, Y.; SHINDE, D.; MANSELL, R.S.; HARRIS, W. Colloid-enhanced transport of chemical in subsurface environments: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech*, vol. 26, p. 189-204, 1996.
- PAPACHRISTODOULOU, C.A.; ASSIMAKOPOULOS, P.A.; PATONIS, N.E.; IOANNIDES, K.G. Use of HPGE gamma-ray spectrometry to assess the isotopic composition of uranium in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 64, p. 195-203, 2003.
- PEREIRA, E.B.; HAMZA V.M.; FURTADO, V.V.; ADAMS, J.A.S. U, Th and K content, heat production and thermal conductivity of São Paulo, Brazil, continental shelf sediments: a reconnaissance work. *Chemical Geology*, vol. 58, p. 217-226, 1986.
- POVINEC, P.P.; De OLIVEIRA, J.; BRAGA, E.S.; COMANDUCCI, J.F.; GASTAUD, J.; GRENING, M.; LEVY-PALOMO, I.; MORGENSTERN, U.; TOP, Z. Isotopic, trace element and nutrient characterization of coastal Waters from Ubatuba inner shelf area, south-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 76, p. 522-542, 2008.
- RAMA; MOORE, W.S. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes, *Geochim. Cosmochim Acta*, vol. 60, p. 4645-4652, 1996.
- REEVES, A.L. Barium (toxicity). In: Friberg, L.; Nordberg, G.F.; Velimir, B., ed. *Handbook on the toxicology of metals*, Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier Science Publishers, p. 321-328, 1979.
- REEVES, A.L. Barium (toxicity). In: Friberg, L., Nordberg, G.F.; Velimir, B., ed. *Handbook on the toxicology of metals – Volume II: Specific metals*, Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier Science Publishers, p. 84-93, 1986.
- RIBEIRO, F.B.; ROQUE, A.; BOGGIANE, P.C.; FLEXOR, J. Uranium and thorium series disequilibrium in quaternary carbonate deposits from the Serra da Bodoquena and Pantanal do Miranda, Matogrosso do Sul State, Central Brazil, *Applied Radiation Isotopes*, vol. 54, p. 153-173, 2001.
- ROGERS, J. R.; BENNETT, P. C. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chem. Geol*, vol. 203, p. 91-108, 2004.

- TUREKIAN, K.K.; JOHNSON, G.G. The barium distribution in seawater. *Geochim.Cosmochim.Acta*, vol. 30, p. 1153, 1967.
- UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (USNRC). *Radiological effluent and environmental monitoring uranium mills*. Regulatory guide 4.14, 1980.
- 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: 99-9220-006-2, 2004.
- 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, p. 177-197, 1990.
- WEBSTER, I.T.; HANCOCK, T.G. MURRAY, A.S. Use of radium isotopes to examine pore-water exchange in estuary. *Limnol. Oceanogr*, vol. 39, p. 1917-1927, 1994.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Guidelines for drinking water quality*. Recommendations. vol. 1. Geneva, 1993.
- WINDOM, H.L.; NIENCHESKI, F. Biogeochemical processes in a freshwater-seawater mixing zone in permeable sediments along the coast of Southern Brazil. *Marine Chemistry*, vol. 83, p. 121-130, 2003.
- WINDOM, H.L.; MOORE, W.S.; NIENCHESKI, L.F.H.; JAHNKE, R.A. Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, vol. 102, p. 252-266, 2006.
- WILLIAMS, A.R.; KIRCHMANN, R.J. Radium: a historical introduction. In: *The environmental behaviour of Radium*. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310. Vol 1. c. 1-1. Vienna, 1990.
- WOLGEMUTH, K.; BROECKER, W.S. Barium in sea water. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 8, p. 372-378, 1970.
- YANG, H.S.; HWANG, D.W.; KIM, G.B. Factors controlling excess radium in the Nakdong River estuary, Korea: Submarine groundwater discharge versus desorption from riverine particles. *Mar. Chem.*, vol. 78, p. 1-8, 2002.
- 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 ICBP, LOICZ*, Texel, Russian Academy of Science, Moscow, Netherlands, 122-123, 1996.