

APLICAÇÃO DE ^{222}Rn COMO TRAÇADOR DA DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA REGIÃO COSTEIRA DE UBATUBA, SÃO PAULO

Joselene de Oliveira*, William C. Burnett**, Luciana A. Farias*, Barbara P. Mazzilli*, Elisabete de S. B. e Saraiva*** e Valdenir V. Furtado***

*Departamento de Radiometria Ambiental
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: jolivei@net.ipen.br

**Department of Oceanography
Florida State University
Tallahassee, FL 32306-3048, USA

***Departamento de Oceanografia Química e Geológica
Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
CEP 05508-900, São Paulo, Brazil

RESUMO

A descarga de águas subterrâneas (SGD) representa uma via importante de entrada de vários nutrientes e poluentes em ambientes marinhos costeiros. Traçadores geoquímicos como o ^{222}Rn e o ^{226}Ra tem se mostrado vantajosos em estimativas regionais da entrada de água subterrânea na zona costeira, uma vez que as suas concentrações podem ser facilmente determinadas e os respectivos sinais integrados ao longo de toda a coluna d'água. Esses radionuclídeos encontram-se geralmente enriquecidos na água subterrânea em contraste com as suas concentrações na água do mar, podem ser detectados mesmo quando presentes em baixas concentrações e são conservativos. Este trabalho apresenta os resultados preliminares obtidos em 4 enseadas estudadas na região de Ubatuba, Estado de São Paulo - Brasil, abrangendo latitudes entre $23^{\circ}26'S$ e $23^{\circ}46'S$ e longitudes entre $45^{\circ}02'W$ e $45^{\circ}11'W$. Os principais objetivos desse estudo foram implantar uma metodologia analítica que permitisse quantificar as atividades do ^{222}Rn e do ^{226}Ra em amostras de água do mar e aplicar os respectivos inventários de ^{222}Rn em excesso para se estimar o fluxo de água subterrânea. Medidas realizadas durante o biênio de 2001/2002 incluíram ^{222}Rn e ^{226}Ra em amostras de água do mar, ^{226}Ra em amostras de sedimentos, além de algumas propriedades físicas da água e dos sedimentos consideradas relevantes para a interpretação dos resultados.

Keywords: ^{222}Rn in seawater, ^{226}Ra in seawater, natural radionuclides as tracers, submarine groundwater discharge, Brazil

I. INTRODUÇÃO

A água subterrânea constitui uma via importante de entrada de vários nutrientes e poluentes em ambientes marinhos costeiros e outros corpos de água superficial [1-4]. Alguns radionuclídeos naturais como ^4He , ^3He , ^3H , ^{222}Rn , ^{226}Ra e alguns compostos orgânicos como o metano, CH_4 , podem ser utilizados como traçadores da descarga de água subterrânea para o mar em regiões costeiras. Recentemente, esta técnica tem sido aplicada em vários estudos ambientais, destacando-se principalmente:

- em oceanografia biológica, na avaliação quantitativa da entrada de nutrientes disponíveis para o fitoplâncton nos

oceanos, em modelos que visam estimar a variação de biomassas;

- em hidrologia, na estimativa do fluxo total de água subterrânea que entra no mar, em modelos de avaliação de impacto ambiental em regiões costeiras e estuarinas [5-9];

- em geoquímica, na previsão do comportamento ambiental de radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th em regiões estuarinas e oceânicas [10-17].

Atualmente, as metodologias disponíveis para se estimar a descarga de águas subterrâneas em ambientes marinhos costeiros são baseadas no balanço hidrológico e tem mostrado resultados muito discrepantes. Em escalas locais e regionais, as estimativas da localização e do fluxo de águas subterrâneas são escassas, pois essas medidas são

muito difíceis e os sítios de descarga submarina de água subterrânea geralmente não são evidentes.

Considerando-se que a composição química e a respectiva taxa de advecção determinam os efeitos da descarga submarina de águas subterrâneas - SGD em qualquer corpo de água, as contribuições da SGD serão significativas quando o fluxo ou a razão dos componentes químicos estudados na água subterrânea/água de superfície for elevada.

A partir da SGD, várias substâncias dissolvidas, naturais ou antropogênicas, podem ser transportadas para águas superficiais. Deste modo, esgotos domésticos, efluentes industriais e outros rejeitos solúveis que percolam um dado aquífero podem eventualmente atingir e contaminar as águas costeiras. O impacto ecológico destas descargas em águas costeiras dependerá das concentrações dos poluentes originalmente dissolvidos e das vias de infiltração destas plumas de contaminação.

As relações que se estabelecem entre a água subterrânea, o substrato através do qual ela percola e as águas de superfície receptoras são de grande importância ambiental. Excetuando-se alguns poucos locais [1,3,4,18-20] aonde essas estimativas já foram realizadas, não existem dados disponíveis na literatura referentes a este assunto ao longo da maior parte das regiões costeiras do mundo.

O desenvolvimento desta linha de pesquisa no Brasil tem por finalidades estabelecer uma metodologia para a determinação do fluxo de água subterrânea que se infiltra em regiões costeiras. Este trabalho utiliza o ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ dias), um radionuclídeo natural emissor de partículas alfa da série do ^{238}U , como traçador natural. A natureza conservativa e a meia-vida física relativamente curta deste radionuclídeo o tornam um traçador muito útil na estimativa da SGD.

A longo prazo, a implementação desta metodologia permitirá avaliar as vias de transferência de substâncias naturais ou antropogênicas que podem ser transportadas para águas superficiais a partir da SGD, contribuindo para estudos na área de oceanografia, do comportamento ambiental de radionuclídeos naturais da séries do ^{238}U e do ^{232}Th e para modelos de avaliação de impacto ambiental em regiões costeiras e estuarinas.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma linha de extração foi utilizada para retirar o gás radônio das amostras de água, borbulhando-se hélio 5.0 (grau analítico) através da mesma numa vazão de 400 mL minuto⁻¹, por cerca de 60 minutos. Após deixar a amostra de água, a corrente de gás fluiu através de um tubo de secagem preenchido com diedrite e ascarite para a remoção de H₂O e CO₂, respectivamente, passando sequencialmente por uma armadilha resfriada com nitrogênio líquido. Nesta armadilha, o radônio se condensou, enquanto o hélio gasoso continuou o percurso e foi ventilado, sendo liberado do sistema para a atmosfera. Após o término do processo de desgaseificação da amostra, a válvula de interesse foi fechada e a armadilha resfriada foi aquecida para vaporizar o radônio. Então, a válvula da armadilha foi aberta e o

radônio liberado para uma célula de cintilação alfa, conhecida como "Câmara de Lucas".

Após a emissão do ^{222}Rn para as "Células de Lucas", elas foram contadas em monitores portáteis RDA-200 da marca Scintrex, constituído de um tubo fotomultiplicador e a sua respectiva eletrônica associada. A medida foi realizada após no mínimo cerca de 3 horas de crescimento, para a detecção do ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ dias; $E\alpha = 5,48$ MeV) e seus dois filhos emissores-alfa, ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,05$ min; $E\alpha = 6,00$ MeV) e ^{214}Po ($T_{1/2} = 26,8$ min; $E\alpha = 0,46$ MeV). A atividade total de ^{222}Rn presente na amostra de água foi determinada pela seguinte expressão:

$$A^{222}\text{Rn} = \frac{R}{E.V.60} \times \frac{1}{e^{-\lambda t_1}} \times \frac{\lambda t_2}{1 - e^{-\lambda t_2}} \quad (1)$$

Onde:

A = atividade total de ^{222}Rn (Bq L⁻¹).

R = contagem líquida da amostra (cpm).

E = eficiência total do sistema de contagem calculada pelo padrão de ^{226}Ra , para a medida das partículas alfa emitidas pelo ^{222}Rn , ^{218}Po e ^{214}Po (cpm dpm⁻¹).

V = volume da amostra (L).

λ = constante de decaimento radioativo para o ^{222}Rn ($1,235 \times 10^{-4}$ min⁻¹).

t_1 = intervalo de tempo entre o início da desgaseificação e o início da contagem da amostra (min).

t_2 = tempo de contagem (min).

Para se determinar a quantidade de radônio em excesso, foi realizada uma correção determinando-se a quantidade de radônio presente na amostra de água que é suportada pelo ^{226}Ra . Deste modo, após um intervalo de tempo de crescimento adequado (no mínimo 4 dias), a atividade do ^{226}Ra presente na amostra foi medida, seguindo-se um procedimento similar ao descrito anteriormente. Análises consecutivas de ^{226}Ra nestas amostras foram realizadas para assegurar resultados consistentes. A expressão que fornece a atividade de rádio na amostra é similar àquela utilizada para a determinação de ^{222}Rn . Esta expressão inclui uma correção para o radônio em crescimento no intervalo de tempo considerado, como apresentado na equação a seguir:

$$A^{226}\text{Ra} = \frac{R}{E.V.60} \times \frac{1}{(1 - e^{-\lambda t_1})(e^{-\lambda t_2})} \times \frac{\lambda t_3}{1 - e^{-\lambda t_3}} \quad (2)$$

Onde:

A = atividade de ^{226}Ra (Bq L⁻¹).

t_1 = tempo de crescimento do radônio (intervalo de tempo entre o início da primeira desgaseificação da amostra e o início da segunda desgaseificação, em minutos).

t_2 = intervalo de tempo entre o final da segunda desgaseificação da amostra e o início da contagem (min).

t_3 = tempo de contagem (min).

As demais variáveis envolvidas no cálculo da atividade de ^{226}Ra são as mesmas já discutidas no cálculo da atividade de ^{222}Rn . Após a determinação das atividades total de ^{222}Rn e de ^{226}Ra , qualquer excesso de ^{222}Rn presente na amostra de água pode ser corrigido em relação ao instante

de coleta pelo uso da equação fundamental de decaimento radioativo, $A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$, onde t neste caso representa o intervalo de tempo entre a coleta da amostra e o instante da análise. A eficiência total do sistema foi determinada a partir de várias medidas de soluções de referência de ^{226}Ra , empregando-se a mesma metodologia de extração descrita anteriormente.

III. PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho de amostragem foi sub-dividido em duas etapas: a primeira, conduzida em Fevereiro de 2001, teve por objetivos a realização de um levantamento preliminar dos inventários de ^{222}Rn em excesso nas Enseadas de Ubatuba; a segunda amostragem ocorreu em Fevereiro de 2002, e foi delimitada na Enseada do Flamengo, rastreando mais detalhadamente as possíveis entradas de água subterrânea nesse local. A escolha da Enseada do Flamengo foi fundamentada nos resultados obtidos na primeira coleta, uma vez que essa foi a baía que apresentou os maiores inventários de ^{222}Rn em excesso.

A primeira coleta de amostras de água do mar e sedimentos foi realizada no período de 10 a 16 de Fevereiro de 2001. Esta coleta foi estabelecida no final do verão, pois o aumento da pluviosidade nesta estação ocasiona a recarga dos aquíferos e conseqüentemente, aumenta a descarga de águas subterrâneas na região costeira. Este foi principalmente um trabalho de reconhecimento da região de interesse e de implementação da metodologia analítica proposta, uma vez que não existem trabalhos disponíveis na literatura que descrevam com detalhes a hidrogeologia do local (como por exemplo, os níveis piezométricos da água subterrânea), ou medidas radiométricas preliminares das concentrações dos radionuclídeos naturais estudados nesta região. A área de estudo localiza-se em Ubatuba, na região norte do Estado de São Paulo, entre as latitudes de $23^{\circ}26'S$ e $23^{\circ}46'S$ e as longitudes de $45^{\circ}02'W$ e $45^{\circ}11'W$.

Inicialmente, foram estabelecidos 4 perfis verticais das concentrações de ^{222}Rn total e de ^{226}Ra em função da profundidade na região de interesse: 1 no centro da Enseada do Flamengo, 1 na Enseada da Fortaleza, 1 na Enseada do Mar Virado e 1 na Enseada de Ubatuba. Em todos estes perfis, escolheu-se a profundidade aproximada de 9 m no centro das enseadas. Para as determinações de ^{222}Rn e de ^{226}Ra , as amostras de água foram coletadas em frascos de vidro pyrex com 4 L de capacidade, previamente vedados com silicone, com o auxílio de uma bomba peristáltica (fluxo de 750 mL/min). Em cada local, para a determinação de ^{222}Rn e de ^{226}Ra nos perfis verticais foram coletadas amostras de água do mar em intervalos de profundidade variando de 1 a 2 m e uma amostra de 200 g de sedimento.

A segunda coleta de amostras de água do mar e sedimentos foi realizada no período de 14 a 23 de Fevereiro de 2002. Novamente, esta coleta foi estabelecida no final do verão, quando se observa uma estratificação da coluna d'água mais acentuada.

Foram estabelecidos na Enseada do Flamengo 3 perfis verticais perpendiculares à linha de costa, denominados FL-A, FL-B e FL-C, respectivamente, com

distâncias decrescentes desde a boca da baía até próximo da praia; dois perfis verticais, paralelos à linha de costa, na direção do perfil central FL-B, denominados FL-D e FL-E. Além destas, outras 14 amostras foram tomadas próximas do fundo, em vários locais espalhados dentro da Enseada do Flamengo, com a finalidade de se localizar possíveis entradas de água. Amostras de água para a determinação de nutrientes e salinidade também foram coletadas em todas as estações descritas. Um medidor de condutividade-temperatura-profundidade, Micro CTD2 da Falmouth Scientific Inc., foi empregado para o estabelecimento preliminar dos perfis verticais de temperatura da água e da salinidade em função da profundidade, para que se pudesse determinar a profundidade da termoclina durante a amostragem.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir das concentrações de ^{222}Rn determinadas nas amostras de água do mar, foram contruídos para cada um dos locais estabelecidos na amostragem, os perfis verticais de ^{222}Rn em excesso em função da profundidade. Em 2001, as maiores concentrações de atividade de ^{222}Rn em excesso foram obtidas na Enseada do Flamengo, seguida pela da Fortaleza, de Ubatuba e do Mar Virado, em ordem decrescente. O inventário de ^{222}Rn em excesso em cada perfil vertical foi calculado pela somatória do produto das concentrações de ^{222}Rn (dpm m^{-3}) pelo respectivo intervalo de profundidade (m).

Considerando-se os resultados de ^{222}Rn obtidos nas amostras de água do mar e as concentrações de ^{222}Rn em equilíbrio com o ^{226}Ra presente nos sedimentos de um dado local, e ainda, utilizando-se um modelo de caixas unidimensional, o fluxo de água subterrânea que percola os sedimentos pode ser estimado. A formação e a degradação da pycnoclina afetam consideravelmente a distribuição do ^{222}Rn na coluna d'água. Durante o verão, as águas se tornam nitidamente estratificadas e as atividades de ^{222}Rn em águas profundas atingem o nível máximo. Assim, durante a estratificação do verão, as águas profundas tornam-se excelentes coletoras de ^{222}Rn . Sem a estratificação, as águas poderiam perder rapidamente o ^{222}Rn gasoso, devido a evasão para a atmosfera. Deste modo, existe uma vantagem em se utilizar os inventários de ^{222}Rn na sub-pycnoclina de verão para quantificar a descarga de água subterrânea, uma vez que as perdas por evasão atmosférica podem ser desprezadas.

A distribuição de ^{222}Rn em uma coluna d'água representa um balanço entre:

- trocas bentônicas por difusão-advecção;
- produção e decaimento do ^{222}Rn na coluna d'água;
- movimento de advecção horizontal na coluna d'água;
- difusão ao longo e através da pycnoclina;
- trocas gasosas oceano-atmosfera.

Admitindo-se que uma massa d'água se move horizontalmente de um limite inicial até um ponto de referência através da Plataforma Continental, 3 destes processos poderão afetar as atividades de ^{222}Rn na coluna d'água:

- o decaimento das concentrações iniciais de ^{222}Rn na coluna d'água;
- o acréscimo nas atividades de ^{222}Rn e consequente decaimento radioativo, devido aos processos bentônicos de advecção e difusão;
- as trocas de ^{222}Rn através da pycnoclina.

No modelo estabelecido para o ^{222}Rn apresentado neste trabalho, duas hipóteses foram assumidas. As possíveis entradas e saídas horizontais foram consideradas negligenciáveis e constantes na estimativa da SGD e como utilizou-se os inventários de ^{222}Rn na sub-pycnoclina de verão para se quantificar a descarga de água subterrânea, as perdas por evasão atmosférica foram desprezadas.

O fluxo total de ^{222}Rn em excesso, necessário para

$$J = \frac{I}{((1 - e^{-\lambda t}) / \lambda)} \quad (3)$$

balancear o inventário medido na coluna d'água de um dado sistema pode ser estimado pela seguinte equação:

Onde:

J = fluxo total de ^{222}Rn em excesso ($\text{dpm m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$);

I = Inventário de ^{222}Rn em excesso, calculado pela somatória do produto da concentração de ^{222}Rn em excesso (dpm m^{-3}) pelo respectivo intervalo de profundidade (m), (dpm m^{-2}).

λ = constante de decaimento do ^{222}Rn (0.181 dia^{-1}).

Para intervalos de tempo consideravelmente grandes, ou seja, várias meias-vidas do ^{222}Rn , esta equação pode ser reduzida ao inventário dividido pela vida média de 5,5 dias [$I/(1/\lambda)$], ou simplesmente o inventário multiplicado pela constante de decaimento, $I\lambda$. Este cálculo assume uma situação de estado estacionário de algumas semanas. Estas condições foram observadas em ambientes costeiros da Flórida [21].

Para a determinação da SGD pelo fluxo de difusão de ^{222}Rn , outro dado importante é a quantidade de ^{222}Rn em equilíbrio com o ^{226}Ra presente nos sedimentos, que se difunde para a coluna d'água. Estas medidas foram realizadas neste estudo coletando-se uma amostra de sedimento em cada perfil de ^{222}Rn . Decorridos 21 dias da data de coleta, o equilíbrio secular $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ foi atingido e a determinação da concentração de atividade de ^{222}Rn suportada pelo ^{226}Ra foi feita por emanometria. Após a emissão da amostra, a massa exata de sedimento e a porosidade do mesmo foram determinadas.

$$\frac{dC}{dt} = K_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \omega \frac{\partial C}{\partial z} + P + \lambda C \quad (4)$$

As atividades de ^{222}Rn e consequente decaimento radioativo, devidas aos processos bentônicos de advecção e difusão foram estimadas utilizando-se a seguinte equação:

Onde:

C = atividade de ^{222}Rn nos sedimentos (dpm).

z = profundidade positiva para cima (m).

K_z = difusibilidade vertical.

$\partial^2 C / \partial z^2$ and $\partial C / \partial z$ representam os gradientes de concentração de ^{222}Rn que atravessam a interface sedimento-água por difusão e por advecção, respectivamente.

ω = velocidade advectiva vertical (cm dia^{-1}).

P = produção de ^{222}Rn nos fluidos dos poros, devido ao recuo alfa após o decaimento do ^{226}Ra presente nos gases

$$C = \frac{(C_0 - C_{eq}) (e^{\frac{z}{2z^*}}) \sinh\left(\frac{A(z_{eq} - z)}{2z^*}\right)}{\sinh\left(\frac{Az_{eq}}{2z^*}\right)} \quad (5)$$

dos minerais ($P = \lambda C_{eq}$, onde C_{eq} é a atividade de ^{222}Rn em equilíbrio com o sedimento úmido, determinado experimentalmente (dpm m^{-3}).

λC = decaimento radioativo do ^{222}Rn .

Nesse modelo, K_z é equivalente a D_s , que é o coeficiente efetivo de difusão do ^{222}Rn do sedimento úmido, que é um parâmetro corrigido para a temperatura e tortuosidade do sedimento. A advecção, ω , e o decaimento radioativo, λ , representam termos que deixam os sedimentos, e por esse motivo, foram definidos como termos com um sinal negativo. A solução da equação apresentada anteriormente é igual:

Onde:

C_0 = atividade de ^{222}Rn (dpm m^{-3}) na água do fundo, na interface água-sedimento, multiplicada pela porosidade para se obter o correspondente valor de ^{222}Rn no sedimento úmido (dpm m^{-3}).

z_{eq} = profundidade na coluna de sedimento além daquela na qual C_{eq} ocorre inicialmente.

z^* = parâmetro de mistura uni-dimensional, descrito por D_s/ω .

$A = [1 + 4z^* (\lambda/\omega)]^{0.5}$, que inclui o decaimento radioativo e a advecção [21].

Os valores de atividade de ^{222}Rn em equilíbrio com o sedimento úmido (C_{eq}) e de atividade de ^{222}Rn na água do fundo, na interface água-sedimento, multiplicada pela porosidade para se obter o correspondente valor de ^{222}Rn no sedimento úmido (C_0), determinados experimentalmente no presente trabalho são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Atividades de ^{222}Rn em equilíbrio com o sedimento úmido (C_{eq}) e de atividade de ^{222}Rn na água do fundo, na interface água-sedimento, multiplicada pela porosidade para se obter o correspondente valor de ^{222}Rn no sedimento úmido (C_o), determinadas pela medida das amostras de sedimentos das enseadas estudadas em Ubatuba.

Origem da amostra de sedimento	C_{eq} (dpm m ⁻³)	Porosidade	C_o (dpm m ⁻³)
Enseada do Flamengo	$1,8 \times 10^5$	0,51	$1,9 \times 10^4$
Enseada da Fortaleza	$8,5 \times 10^4$	0,49	$7,8 \times 10^3$
Enseada do Mar Virado	$1,3 \times 10^5$	0,57	$3,0 \times 10^3$
Enseada de Ubatuba	$1,5 \times 10^5$	0,62	$8,5 \times 10^3$
Em frente à Base de Ubatuba	$9,9 \times 10^5$	0,41	$8,5 \times 10^3$

A partir dos inventários de ^{222}Rn em excesso calculados em todos os perfis verticais estabelecidos em Ubatuba, uma estimativa simplificada do fluxo de água subterrânea em cada local foi feita utilizando-se a equação 3. No estado estacionário, esse modelo assume que os únicos processos que influenciam as concentrações de ^{222}Rn na coluna d'água são a advecção vertical do fundo e a difusão do gás ao longo da mesma em função do tempo. Vale apenas acrescentar que, como foram tomadas amostras de água do mar abaixo da pycnoclina durante o estabelecimento dos perfis verticais de verão, e tendo sido as velocidades de vento registradas no instante das coletas menores que 1 m s^{-1} , foram consideradas, desprezíveis as perdas por evasão gasosa nesses cálculos. Os resultados

dos inventários de ^{222}Rn em excesso e os respectivos fluxos são apresentados na Tabela 2.

Levando-se em conta os resultados dos experimentos de ^{222}Rn em equilíbrio com o ^{226}Ra presente nos sedimentos de fundo (Tabela 1), a atividade de ^{222}Rn na água dos poros dos sedimentos, e os fluxos de ^{222}Rn em excesso na coluna de água do mar, os fluxos de água subterrânea necessários para balancear os respectivos inventários de ^{222}Rn abaixo da pycnoclina por advecção (ω) foram calculados em cm dia^{-1} , utilizando-se a equação 4. Estes resultados também são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2. Inventários das concentrações de ^{222}Rn em excesso, estimados nas Enseadas de Ubatuba (2001-2002).

PERFIL VERTICAL (profundidade)	^{222}Rn excesso (dpm m ⁻²)	Fluxo ^{222}Rn excesso (dpm m ⁻² d ⁻¹)	Fluxo água subterrânea (ω) (cm d ⁻¹)
Ano 2001			
Enseada Flamengo (9 m) S23°30.541'W45°06.104'	40.000	7.240	4,30
Enseada Fortaleza (10 m) S23°30.921'W45°09.156'	20.550	3.720	4,84
Enseada Mar Virado (9 m) S23°32.928'W45°11.594'	16.290	2.949	2,26
Enseada Ubatuba (10 m) S23°26.469'W45°02.624'	16.900	3.058	2,09
Ano 2002- Enseada do Flamengo			
FLA (13 m) S23°31.318'W45°05.545'	17.234	3.119	1,77
FLB (9 m) S23°30.639'W45°05.591'	15.373	2.782	1,56
FLC (5 m) S23°29.846'W45°05.652'	7.208	1.305	0,63
FLD (8 m) S23°30.510'W45°06.345'	5.291	958	0,37
FLE (7,5 m) S23°30.492'W45°05.189'	11.366	2.057	1,12
Outras amostras coletadas dentro da Ens. Flamengo			
FLF (1,5 m) S23°30.041'W45°07.097'	5.587	1.011	0,42
FLG (2 m) S23°30.203'W45°07.283'	5.987	1.083	0,48
FLH (4 m) S23°30.207'W45°06.875'	7.605	1.377	0,67
FLI (7 m) S23°30.383'W45°06.437'	30.873	5.588	3,28
FLJ (7 m) S23°30.223'W45°05.807'	11.982	2.169	1,18
FLK (4 m) S23°30.199'W45°05.135'	6.455	1.168	0,53
FLL (2 m) S23°29.782'W45°05.039'	8.494	1.537	0,78
FLM (2 m) S23°29.631'W45°05.776'	4.671	845	0,29
FLN (3 m) S23°29.502'W45°06.231'	32.627	5.905	3,48
FLO (3 m) S23°29.499'W45°06.377'	10.119	1.832	0,97

Os resultados demonstraram que em 2001, os maiores inventários de ^{222}Rn em excesso e consequentemente, os fluxos de água subterrânea, foram observados nas Enseadas do Flamengo e da Fortaleza. É importante notar que, embora o inventário de ^{222}Rn em

excesso tenha sido ligeiramente superior aquele obtido para a Enseada da Fortaleza, o fluxo é dependente da porosidade do sedimento de fundo. Assim, como o modelo de difusão-advecção uni-dimensional utilizado nos cálculos corrige os resultados para a porosidade e a

tortuosidade dos sedimentos, o fluxo de água subterrânea obtido em 2001 na Fortaleza foi maior que o calculado para o perfil vertical estabelecido na Enseada do Flamengo.

Muito embora os traçadores geoquímicos integrem o sinal da entrada de água subterrânea ao longo da coluna de água, é evidente que o fluxo é variável com o local, uma vez que é função da geologia e da hidrologia. Contudo a metodologia conseguiu evidenciar sítios onde a descarga apresentou-se mais significativa. Durante o biênio 2001-2002, foram estimados fluxos de água subterrânea pelo método do ^{222}Rn como traçador variando de $2,9 \times 10^{-1}$ a $4,8 \text{ cm dia}^{-1}$. Esses fluxos podem ser considerados pequenos para a contribuição de nutrientes e outros elementos no ambiente marinho costeiro estudado.

Além disso, podemos observar pelos inventários obtidos no monitoramento da Enseada do Flamengo em 2002, que excetuando-se em poucos locais, as concentrações determinadas foram inferiores às medidas em 2001. Isso é um reflexo da intensa estação seca ocorrida no ano passado e mesmo as chuvas de verão ocorridas em Janeiro, podem não ter sido suficientes para restabelecer os níveis freáticos máximos do aquífero.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à FAPESP, pela concessão de um Auxílio à Pesquisa no País, Projeto nº 1999/08365-1.

REFERÊNCIAS

- [1] JOHANNES, R., **The ecological significance of the submarine discharge of groundwater**, Marine Ecology Progress Series, vol.3, p.365-373, 1980.
- [2] CAPONE, D., BAUTISTA, M., **A groundwater source of nitrate in nearshore marine sediments**, Nature, vol.313, p. 214-216, 1985.
- [3] CAPONE, D., SLATER, J., **Interannual patterns of water table height and groundwater derived nitrate in nearshore sediments**, Biogeochemistry, vol.10, p. 277-288, 1990.
- [4] 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.
- [5] CABLE, J.E.; BUGNA, G.C.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P., **Application of ^{222}Rn and CH_4 for assessment of groundwater discharge to the coastal ocean**, Limnol.Oceanogr., vol.41(6), p.1347-1353, 1996.
- [6] CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P.; WEATHERLY, G.L., **Estimating groundwater discharge into a northeastern Gulf of Mexico using radon-222**, Earth and Planetary Science Letters, vol.144, p.591-604, 1996.
- [7] CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P.; CORBETT, D.R.; CABLE, P.H., **Field evaluation of seepage meters in the coastal marine environment**, Estuarine, Coastal and Shelf Science, vol.45, p.367-375, 1997.
- [8] CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P., **Magnitude and variations of groundwater seepage along a Florida marine shoreline**, Biogeochemistry, vol.38, p.189-205, 1997.
- [9] CORBETT, D.R.; BURNETT, W.C.; CABLE, P.H.; CLARK, S.B., **Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site**, Journal of Hydrology, vol.203, p. 209-227, 1997.
- [10] COWART, J.B., BURNETT, W.C., **The distribution of uranium and thorium decay-series radionuclides in the environment - A Review**, Journal of Environmental Quality, vol.23(4) July-August, p.651-662, 1994.
- [11] COWART, J.B., OSMOND, J.K., **Uranium isotopes in groundwater: their use in prospecting for sandstone-type uranium deposits**, Journal of Geochemical Exploration, vol.8, p.365-379, 1977.
- [12] 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.
- [13] MOORE, W.S., **Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments**, Nature, vol.380, p.612-614, 1996.
- [14] MOORE, W.S.; CHURCH, T.M., **Submarine groundwater discharge**, reply to Younger. Nature, vol.382, p.122, 1996.
- [15] MOORE, W.S., **The effects of groundwater input at mouth of the Ganges-Brahmaputra Rivers on barium and radium fluxes to the Bay of Bengal**, Earth Planet.Sci.Lett., vol.150, p.141-150, 1997.
- [16] 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.
- [17] MOORE, W.S., **The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water**, Marine Chemistry, vol.65, p. 111-125, 1999.
- [18] HANSHAW, B.; BACK, W., **Chemical mass-wasting of the northern Yucatan Peninsula by groundwater dissolution**, Geology, vol.8, p. 222-224, 1980.
- [19] 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.

[20] LAPOINTE, B.; O'CONNELL, J.; GARRETT, G.,
Nutrient couplings between on site sewage disposal
systems, groundwaters, and nearshore surface waters
of the Florida Keys, Biogeochemistry, vol.10, p.289-307,
1990.

[21] CORBETT, D.R., DILLON K.; BURNETT, W.C.,
CHANTON, J., Estimating the groundwater
contribution into Florida bay via natural tracers ^{222}Rn
an CH_4 , Limnology e Oceanography, vol.45, p.1546-1557,
2000.

ABSTRACT

Submarine groundwater discharge (SGD) and recycled seawater can provide chemical constituents to coastal zone, representing an important material flux pathway from land to sea in some areas. Geochemical tracers, like ^{222}Rn and ^{226}Ra , are advantageous for regional-scale assessment of SGD, because their signals represent values integrated through the water column that removes small-scale variations. These radionuclides are usually enriched in groundwater compared to seawater, can be measured at very low concentrations and are conservative. This work reports preliminary results of a study carried out in a series of small embayments of Ubatuba, São Paulo State-Brazil, covering latitudes between $23^{\circ}26'S$ and $23^{\circ}46'S$ and longitudes between $45^{\circ}02'W$ and $45^{\circ}11'W$. The main aims of this research were to set up an analytical method to assess ^{222}Rn and ^{226}Ra activities in seawater samples and to apply the excess ^{222}Rn inventories obtained to estimate the submarine groundwater discharge. Measurements made during 2001/2002 included ^{222}Rn and ^{226}Ra in seawater, ^{226}Ra in sediment, seawater and sediment physical properties.