PAULO ALVES DE LIMA FERREIRA

Aplicação do modelo de migração vertical de ^{137}Cs para o cálculo de taxas de sedimentação recentes em ambientes costeiros

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química

Orientador: Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira

São Paulo

2014

Universidade de São Paulo

Instituto Oceanográfico

Aplicação do modelo de migração vertical de ^{137}Cs para o cálculo de taxas de sedimentação recentes em ambientes costeiros

Paulo Alves de Lima Ferreira

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química

-Versão corrigida-

Julgada em 12/03/2014 por

Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira	Conceito
Prof. Dr. Orlando Rodrigues Junior	Conceito
Prof. Dr. Michel Michaelovitch de Mahiques	Conceito

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS viii

RESUMO ix

ABSTRACT x

ABREVIAÇÕES xi

1 INTRODUÇÃO 13

1.1 Breve introdução à radioatividade 13
1.2 Espectrometria γ 17
1.3 Radionuclídeos na Oceanografia 18

2 ÁREA DE ESTUDO 26

2.1 Sistema Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape 26
2.2 Alto Estuário Santista e Canal de Bertioga 28

3 OBJETIVOS 31

4 MATERIAIS E MÉTODOS 32

4.1 Coleta e processamento das amostras de sedimento 32
4.2 Determinação da porosidade e da profundidade-massa das amostras de sedimento 33
4.3 Determinação das atividades dos radionuclídeos nas amostras de sedimento 34
4.4 Modelo de migração vertical de ^{137}Cs 40
4.5 Modelos de sedimentação com ^{210}Pb 45
4.6 Tratamento estatístico dos dados 47

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 51

5.1 Porosidade e da profundidade-massa das amostras de sedimento 51

5.2 Controle de qualidade da análise espectrométrica 59
5.3 Atividades de ^{137}Cs, ^{210}Pb e ^{226}Ra nas amostras de sedimentos..... 61
5.4 Modelo de migração vertical de ^{137}Cs 63
5.5 Modelos de sedimentação com ^{210}Pb 69
5.6 Validação do modelo de migração vertical de ^{137}Cs 75

6 APLICAÇÃO OCEANOGRÁFICA DO MODELO DE MIGRAÇÃO VERTICAL DE ^{137}Cs 78

7 CONCLUSÕES 82

REFERÊNCIAS..... 83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Série de decaimento radioativo do ^{238}U 16

Figura 2. Esquema de decaimento do ^{137}Cs. 21

Figura 3. Ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb. $^{210}Pb_{xs}$ é o ^{210}Pb não suportado, enquanto que ^{210}Pbs é o ^{210}Pb suportado 24

Figura 4. Sistema Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP, Brasil) 27

Figura 5. Sistema Estuarino de Santos-São Vicente (SP, Brasil)..... 28

Figura 6. Localização dos testemunhos nos Sistemas Cananeia-Iguape (a) e Santos-São Vicente (b) 32

Figura 7. Espectro de emissão γ da subamostra de 0 a 2 cm do testemunho B1, com destaque (em vermelho) para os picos de ^{210}Pb, ^{214}Bi (^{226}Ra) e ^{137}Cs, em sequência (software MAESTRO, versão 6.08)..... 36

Figura 8. Método Solver-χ^2-n: Fluxograma da sequência de operações 49

Figura 9. Perfis verticais de porosidade (Φ) dos testemunhos do Sistema Cananeia-Iguape. (a) C2, (b) C4, (c) C5, (d) C7 e (e) C15 52

Figura 10. Perfis verticais de porosidade (Φ) dos testemunhos do Canal de Bertioga. (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 e (e) B5..... 53

Figura 11. Perfis verticais de porosidade (Φ) dos testemunhos do Alto Estuário Santista. (a) S1, (b) S2 e (c) S8 54

Figura 12. Relação entre profundidade (z) (cm) e profundidade-massa (ζ) (g cm^{-2}) nos testemunhos do Sistema Cananeia-Iguape. (a) C2, (b) C4, (c) C5, (d) C7 e (e) C15..... 57

Figura 13. Relação entre profundidade (z) (cm) e profundidade-massa (ζ) (g cm^{-2}) nos testemunhos do Canal de Bertioga. (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 e (e) B5..... 58

Figura 14. Relação entre profundidade (z) (cm) e profundidade-massa (ζ) (g cm^{-2}) nos testemunhos do Alto Estuário Santista. (a) S1, (b) S2 e (c) S8..... 59

Figura 15. Perfis verticais de atividade de ^{137}Cs (em mBq cm^{-3}) e MMV dos testemunhos do Sistema Cananeia-Iguape. (a) C2, (b) C4, (c) C5, (d) C7 e (e) C15..... 64

Figura 16. Perfis verticais de atividade de ^{137}Cs (em mBq cm^{-3}) e MMV dos testemunhos do Canal de Bertioga. (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 e (e) B5..... 65

Figura 17. Perfis verticais de atividade de ^{137}Cs (em mBq cm^{-3}) e MMV dos testemunhos do Sistema Santos-São Vicente. (a) S1, (b) S2 e (c) S8 66

Figura 18. Perfis verticais de atividade de ^{210}Pb (em Bq kg^{-1}) dos testemunhos do Sistema Cananeia-Iguape. (a) C2, (b) C4, (c) C5, (d) C7 e (e) C15..... 70

Figura 19. Perfis verticais de atividade de ^{210}Pb (em Bq kg^{-1}) dos testemunhos do Canal de Bertioga. (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 e (e) B5 71

Figura 20. Perfis verticais de atividade de ^{210}Pb (em Bq kg^{-1}) dos testemunhos do Alto Estuário Santista. (a) S1, (b) S2 e (c) S8 72

Figura 21. Distribuição espacial da taxa de sedimentação (em cm a^{-1}) em sistemas costeiros brasileiros. (a) Sistema Cananeia-Iguape. (b) Sistema Santos-São Vicente..... 79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Energias de emissão γ (em keV) usadas para a determinação das atividades dos radionuclídeos 37

Tabela 2. Estatística χ^2 e de correlação linear de Pearson (α = 0,05) entre as curvas amostradas e teóricas da porosidade para os testemunhos estudados 54

Tabela 3. Eficiência de contagem (ε) (em %) para as energias de emissão γ utilizadas em cada um dos detectores empregados nas análises das amostras de sedimento 59

Tabela 4. Atividades mínimas detectáveis (AMD) (em Bq kg^{-1}) para os nuclídeos analisados nas amostras de sedimento 60

Tabela 5. Análise das atividades de ^{210}Pb, ^{226}Ra e ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}) nos materiais de referência certificados. Controle estatístico de qualidade do método analítico 60

Tabela 6. Intervalo de variação das atividades de ^{137}Cs, ^{210}Pb e ^{226}Ra (em Bq kg^{-1}) nas amostras de sedimentos 62

Tabela 7. Comparação do intervalo da atividade de ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}) obtido neste estudo com outras regiões costeiras e marinhas no Brasil e no mundo. 63

Tabela 8. Estatística χ^2 e de correlação linear de Pearson (α = 0,05) entre as curvas amostradas e teóricas da atividade de ^{137}Cs para os testemunhos estudados 66

Tabela 9. Coeficientes do modelo de migração vertical de ^{137}Cs para os testemunhos estudados 67

Tabela 10. Estatística χ^2 e de correlação linear de Pearson (α = 0,05) entre as curvas amostradas e teóricas da atividade de ^{210}Pb para os testemunhos estudados 72

Tabela 11. Valores de taxa de sedimentação (v) (em cm a^{-1}) calculados pelos modelos CIC, CFCS, CRS e ADE de $^{210}Pb_{xs}$ para os testemunhos estudados 73

Tabela 12. Valores p para os testes de Anderson-Darling, Levene e para a ANOVA de duas vias (α = 0,05) das taxas de sedimentação dos modelos dos nuclídeos ^{137}Cs e $^{210}Pb_{xs}$ entre os testemunhos analisados 76

Tabela 13. Comparação dos valores de taxa de sedimentação (em cm a^{-1}) e datação (ano de deposição) do Sistema Cananeia-Iguape 80

Tabela 14. Comparação dos valores de taxa de sedimentação (em cm a^{-1}) e datação (ano de deposição) do Canal de Bertioga 81

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Rubens C. L. Figueira, por todo o aprendizado e apoio desde o início de minha graduação e por ter me ensinado o que eu apliquei no desenvolvimento deste trabalho.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pela concessão de financiamento de meu trabalho na forma de uma bolsa de mestrado.

Aos profs. Orlando Rodrigues Junior e Michel M. Mahiques, pela participação na comissão julgadora da defesa desta dissertação e pelas contribuições oferecidas a este trabalho.

À Andreza P. Ribeiro, por todo o grande apoio nas minhas tarefas do laboratório e da minha vida e pela grande parceria que formamos.

À minha família por ser responsável por todas as minhas realizações e conquistas.

Ao Renato X. Duarte, por me aguentar a reclamar de tudo com paciência.

À Camila Y. Cintho, Karen Y. Tanaka, Silvana S. Batista e Diana M. Italiani, minhas amigas para sempre desde o início da graduação.

RESUMO

Métodos radioanalíticos destacam-se em estudos das Ciências da Terra por terem diversas vantagens, como a não destruição de amostras, a não necessidade de tratamento químico e a facilidade de prospecção de dados a partir de nuclídeos de fácil identificação e separação de seus isótopos não radioativos. Este estudo validou o modelo de migração vertical (MMV) de ^{137}Cs para o cálculo de taxas de sedimentação recentes a partir de 13 colunas sedimentares de dois sistemas costeiros brasileiros: o Sistema Estuarino de Cananeia-Iguape e o Sistema Estuarino de Santos-São Vicente. ^{137}Cs, um dos diversos isótopos de Cs, é um radionuclídeo artificialmente produzido pela fissão de ^{235}U, tendo como características ambientais um alto rendimento de fissão e meia-vida de 30,17 anos, e seu modelo abrange os principais fatores responsáveis por sua migração vertical: a sua difusão para a água intersticial e a convecção vertical desta água nos sedimentos. As taxas de sedimentação médias determinadas foram de 1,03 ± 0,17 cm a^{-1} para Cananeia-Iguape, 1,05 ± 0,39 cm a^{-1} para o Canal de Bertioga e 0,91 ± 0,10 cm a^{-1} para o Alto Estuário Santista, validadas não apenas com os modelos de $^{210}Pb_{xs}$ (^{210}Pb não suportado), amplamente utilizados em estudos oceanográficos, como também por valores da literatura para estes sistemas. A partir dos resultados do MMV de ^{137}Cs para os sistemas costeiros estudados, foi possível obter interpretações oceanográficas apenas com base nos dados de taxa de sedimentação, corroboradas por informações previamente determinadas por outros trabalhos nas ditas regiões.

Palavras-chave: difusão, ^{210}Pb, Cananeia, Bertioga, Santos.

ABSTRACT

Radioanalytical methods stand out in the Earth Sciences due to several advantages, such as no destruction of samples, no need for chemical treatments and ease of data determination from nuclides of easy identification and separation from their non-radioactive isotopes. This study validated the model of vertical migration (MMV) of ^{137}Cs for the calculation of recent sedimentation rates from 13 sedimentary columns of two Brazilian coastal systems: the Estuarine System of Cananeia-Iguape and Estuarine System of Santos-São Vicente. ^{137}Cs, one of several isotopes of Cs, is a radionuclide artificially produced by fission of ^{235}U, and presents environmental characteristics such as a high fission yield and half-life of 30.17 years, and its model covers key factors responsible for its vertical migration: its diffusion to the interstitial water and the vertical convection of this water through the sediments. The mean sedimentation rates determined were 1.03 ± 0.17 cm y^{-1} for Cananeia-Iguape, 1.05 ± 0.39 cm y^{-1} for the Bertioga Channel and 0.91 ± 0.10 cm y^{-1} for the Upper Santos Estuary, validated not only with $^{210}Pb_{xs}$ (unsupported ^{210}Pb) models, widely used in oceanographic studies, but also by literature values for these systems. From the results of the MMV of ^{137}Cs for the studied coastal systems, it was possible to obtain oceanographic interpretations of sedimentation based only on data from sedimentation rates, corroborated by information previously determined by other studies in such areas.

Keywords: diffusion, ^{210}Pb, Cananeia, Bertioga, Santos.

ABREVIAÇÕES

α: nível de confiança estatístico.

γ: radiação gama.

ε: eficiência de contagem γ.

ζ: profundidade-massa.

λ: constante de decaimento radioativo.

v: taxa de sedimentação

Φ: porosidade.

χ^2: quiquadrado.

^{137m}Ba: metaestado de ^{137}Ba emissor de radiação γ.

$^{210}Pb_s$: ^{210}Pb suportado.

$^{210}Pb_{xs}$: ^{210}Pb não suportado.

A: atividade de um radionuclídeo.

A_0: concentração inicial de ^{137}Cs.

ADE: modelo "*advection-diffusion equation*" de $^{210}Pb_{xs}$.

Am: amerício.

AMD: atividade mínima detectável.

ANOVA: análise de variância.

As: arsênio.

Ba: bário.

Bi: bismuto.

BG: background ou radiação de fundo.

Bq: bequerél (unidade SI de atividade).

CFCS: modelo "*constant initial concentration*" de $^{210}Pb_{xs}$.

CIC: modelo "*constant flux constant sedimentation*" de $^{210}Pb_{xs}$.

Cr: cromo.

CN: carbono-nitrogênio.

CRS: modelo "*constant rate of supply*" de $^{210}Pb_{xs}$.

Cs: césio.

Cu: cobre.

D: coeficiente de difusão intersticial.

DPR: desvio padrão relativo.

EF: fator de enriquecimento (*enrichment factor*).

ER: erro relativo.

F: fator de autoabsorção.

Ge: germânio.

HPA: hidrocarboneto policíclico aromático.

IAEA: Agência Internacional de Energia Atômica.

K: potássio.

mBq: milibequerél (10^{-3} Bq).

MMV: modelo de migração vertical.

NaI: iodeto de sódio.

p: nível descritivo de testes estatísticos.

Pa: protactínio.

Pb: chumbo.

Po: polônio.

Pu: plutônio.

r: coeficiente de correlação linear de Pearson.

Ra: rádio.

Rb: rubídio.

Rn: radônio.

S: área-fonte de ^{137}Cs.

$T_{1/2}$: meia-vida de um radionuclídeo.

Th: tório.

U: urânio.

Zn: zinco.

1 INTRODUÇÃO

Um determinado isótopo de um elemento químico qualquer é dito radioativo se possuir algum tipo de instabilidade energética que leva à sua desintegração nuclear com consequente emissão de excedente de energia com o objetivo de tornar-se mais estável.

A descoberta da radioatividade e da possibilidade de mensuração de níveis de radioelementos em uma mistura qualquer de isótopos abriu um novo leque de possibilidades para o estudo de ciências da Terra, já que eles podem funcionar como traçadores de diversos processos oceanográficos, sejam eles de natureza química, física, biológica ou geológica.

A pesquisa relacionada ao desenvolvimento de técnicas analíticas voltadas para a determinação de radionuclídeos em matrizes ambientais, como água, solos e sedimentos, desenvolveu-se devido principalmente aos avanços científicos da segunda metade do século XX, impulsionados pela Segunda Guerra Mundial e pela Guerra Fria.

1.1 Breve introdução à radioatividade

A radioatividade foi descoberta oficialmente em 1896 pelo cientista francês Henri Becquerel. Através de seu trabalho com materiais fosforescentes, ele percebeu que sais de U emitiam uma radiação além da luz fosforescente, que atravessam superfícies compactas como o papel e provocam um escurecimento de placas fotográficas.

Inicialmente, pensou-se que era uma nova forma de raios X, mas mais estudos, envolvendo outros pesquisadores como o casal Curie e Ernest Rutherford, verificaram a grande complexidade da radioatividade, identificando vários tipos de radiações emitidas por diversos tipos de decaimentos.

Rutherford foi o primeiro a descobrir que a radioatividade é um processo aleatório no que diz respeito à impossibilidade de prever quando um determinado átomo irá decair; mas que, entretanto, para um grande número de

átomos, a taxa de decaimento pode ser prevista com base nas constantes de decaimento radioativo, inatas de cada elemento.

A Lei Universal de Decaimento Radioativo foi formulada para justamente formalizar matematicamente este processo, já que a radioatividade nada mais é que a emissão de partículas ou energia por um átomo instável (ou seja, com excedente energético) com o objetivo de reduzir este excesso de energia, um processo de decaimento exponencial que segue a Equação 1.

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \qquad \text{(Equação 1)}$$

Em que:
N(t) = número de átomos em função do tempo;
N_0 = número inicial de átomos;
λ = constante de decaimento radioativo.

Dentre as variáveis mais importantes envolvidas nos cálculos de radioatividade, estão a constante de decaimento radioativo (característica temporal que dita a intensidade do decaimento radioativo de um determinado átomo), a meia-vida (equivale ao tempo que leva para metade da quantidade inicial de átomos decair) (Equação 2) e a atividade (medida da intensidade de radiação emitida por um conjunto de átomos) (Equação 3) (GILMORE, 2008).

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \qquad \text{(Equação 2)}$$

$$A = \lambda N \qquad \text{(Equação 3)}$$

Em que:
λ = constante de decaimento radioativo;
$T_{1/2}$ = meia-vida do átomo;
A = atividade de uma amostra de átomos;
N = número de átomos emissores de radiação presentes na amostra medida.

Tendo em vista a complexidade dos tipos de radioatividades, foi criada uma classificação inicial das emissões radioativas de acordo com o seu comportamento dentro de um campo eletromagnético. Essas radiações, ou raios, foram nomeadas alfa (α, equivalente a um núcleo de He), beta (β, equivalente a um elétron - β^- - ou um pósitron - β^+) e gama (γ, um fóton, partícula sem massa), em ordem crescente de poder de penetração pela matéria (LOVELAND et al., 2006). Com o tempo, outros tipos de modos de decaimento foram observados, como a captura eletrônica (CE), a fissão espontânea (FE), a conversão interna (CI) e a emissão de nêutrons.

Além da classificação dos tipos de emissão radioativa, há também uma classificação dos radionuclídeos (ou seja, nuclídeos que emitem radioatividade), de acordo com sua origem. Nela, os radionuclídeos são divididos em dois grandes grupos: naturais, ou seja, de ocorrência natural no Universo, e artificiais ou antropogênicos, isto é, aqueles produzidos pela atividade humana (LOVELAND et al., 2006).

A maior parte dos radionuclídeos naturais formam as chamadas séries de decaimento radioativo, que são sequências ordenadas de desintegrações pela qual os radionuclídeos naturais passam, emitindo radiações α, β e γ, até que se estabilizem na forma de um átomo de Pb estável (CHANG & GOLDSBY, 2012). Por exemplo, a série de decaimento radioativo do ^{238}U (Figura 1) é uma sequência de nuclídeos pelas quais os átomos de ^{238}U passam até alcançarem ^{206}Pb, uma forma estável de Pb.

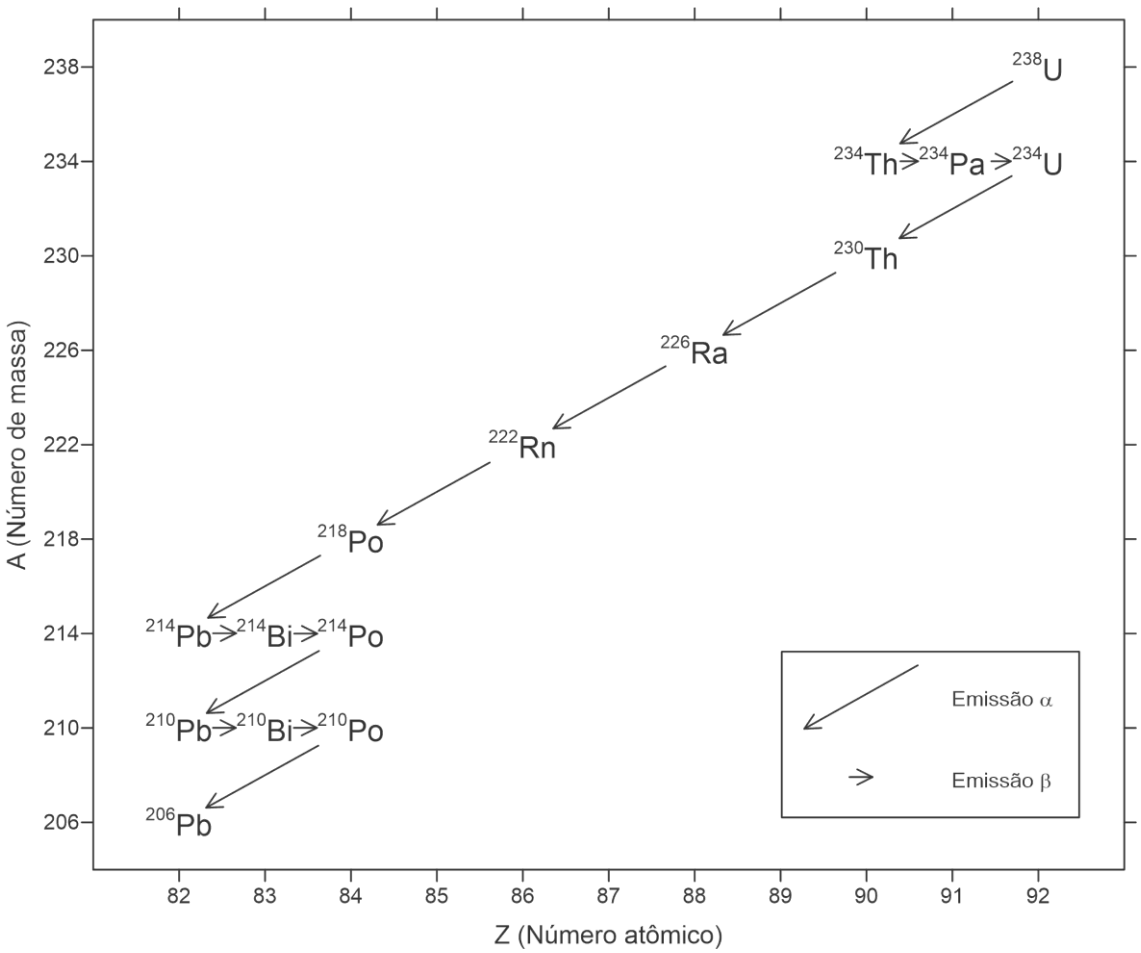

Figura 1. Série de decaimento radioativo do ^{238}U.

Mesmo com toda esta evolução do conhecimento da radioatividade a partir do final do século XIX, os seus perigos não foram imediatamente percebidos. Por exemplo, apenas em 1927 o pesquisador Hermann Muller publicou um estudo relatando os efeitos genéticos da radiação. Entre os efeitos negativos da exposição biológica à radiação, estão queimaduras, problemas no sistema nervoso, câncer, teratogênese, doenças do coração, catarata e infertilidade (SCHULL, 1995).

Essa nova área da ciência passou a ser aplicada nos mais diversos campos, como produção de energia termonuclear, fabricação de radiofármacos para tratamento de doenças (como cânceres) e até mesmo a construção das ogivas nucleares. Esse conhecimento foi impulsionado principalmente pelas grandes guerras (I e II Guerras Mundiais) e pela corrida armamentista da Guerra Fria (FIGUEIRA, 2000). Neste período, iniciou-se a criação dos primeiros radionuclídeos artificiais.

Advém do uso da radioatividade e da energia nuclear em atividades humanas a contaminação do meio ambiente, principalmente o marinho (sumidouro final de contaminantes diversos e também dos radionuclídeos), por quatro principais vias: explosões nucleares, descargas de efluentes de baixa radioatividade de usinas nucleares e de reprocessamento, disposição oceânica de tambores com rejeitos radioativos de usinas termonucleares e acidentes nucleares (como Chernobyl) (FIGUEIRA, 2000).

Dentre todos os radionuclídeos contaminantes, destacam-se os produtos de fissão do ^{235}U, ^{90}Sr e ^{137}Cs, e os isótopos de Pu (^{239}Pu, ^{240}Pu e ^{241}Pu) por suas características nucleares perigosas para o meio ambiente (FIGUEIRA & CUNHA, 1993). Deve-se ressaltar que todos estes nuclídeos acima são antropogênicos, derivados de processos humanos.

1.2 Espectrometria γ

A espectrometria γ é, atualmente, a técnica analítica mais utilizada para mensuração de processos e decaimentos radioativos. São diversas as vantagens provenientes da facilidade de medida da radiação γ como o efeito negligenciável do ar sobre a medida e a não necessidade de pré-tratamento e pré-concentração das amostras, além do desenvolvimento tecnológico que proporcionou o surgimento dos detectores semicondutores de Ge hiperpuro.

Os metais semicondutores são elementos pertencentes à família 4A da Tabela Periódica, que, quando interagem com a radiação γ, possuem uma propriedade de gerar pulsos elétricos proporcionais à energia da radiação incidente sobre ele (KRANE, 1988). A partir deste conhecimento e da tecnologia para a fabricação de cristais de Ge de alta pureza, este material provou ser um excelente material detector de radiação γ, com alta eficiência de medida das mesmas.

Apesar de estes detectores estarem limitados a medir apenas emissões γ, as outras técnicas analíticas para medição de radiação α (espectrometria alfa) e β (cintilação líquida) tem uma série de vantagens em relação à dos detectores de Ge hiperpuro, como os baixos limites de detecção, o custo analítico baixo e a possibilidade de determinar várias amostras ao mesmo tempo com menores tempos de contagem. Já a espectrometria γ

demanda um intensivo trabalho matemático e estatístico e tem como principal vantagem a não necessidade de dissolução da amostra, inexistente na espectrometria γ.

1.3 Radionuclídeos na Oceanografia

Dentre os diversos processos dos quais funcionam como traçadores, grande quantidade de trabalhos que fazem uso de radionuclídeos está no campo dos estudos da sedimentação, pois alterações no aporte sedimentar podem ser identificadas e interpretadas com base nos níveis radiométricos em testemunhos sedimentares (RUBIO et al., 2003; SANTOS et al., 2008).

Assim, os sedimentos marinhos funcionam como um registro contínuo de mudanças passadas no planeta Terra com diversas escalas temporais, seja intra-anual, anual, secular ou mesmo geológica. A noção do princípio do atualismo, que enuncia que “o presente é a chave do passado”, é essencial em estudos que visam obter informações pretéritas sobre fenômenos diversos a partir de depósitos sedimentares presentes atualmente (SUGUIO, 2003).

Os padrões de dinâmica sedimentar são regidos por uma miríade de processos que envolvem fatores diversos, sejam variações naturais ou mesmo induzidas pelo homem. As intervenções antropogênicas alteram o balanço de sedimentos em uma dada região ao modificar processos que ocorrem naturalmente através de retificações de canais de drenagem e da construção de obras costeiras rígidas, como, por exemplo, barragens e espigões (TEIXEIRA et al., 2009). Essas interferências do homem na natureza podem ser avaliadas com base nos registros dos sedimentos.

O uso dos radionuclídeos na Oceanografia está concentrado no cálculo de taxas de sedimentação e datação. A avaliação de taxas de sedimentação tem sido uma ferramenta de grande relevância e utilidade em estudos que visam o estabelecimento de taxas de processos geológicos e geomorfológicos e idades de amostras de matrizes variadas, como rochas e sedimentos. Um dos produtos gerados pelos estudos de taxa de sedimentação é a datação de colunas sedimentares, que é uma informação crucial para estudos que visam avaliar históricos de efeitos da ocupação humana nos litorais do mundo.

A partir de perfis verticais de ^{210}Pb em sedimentos, Wanderley et al. (2014) avaliaram a sedimentação da região estuarina e da plataforma do rio Paraíba do Sul, e verificaram um transporte sedimentar ao longo da costa na direção sul da região.

Na mesma linha de pesquisa, Godoy et al. (2012) coletaram testemunhos na Baía de Guanabara e encontraram taxas de sedimentação condizentes com a literatura da região para estudos com ^{210}Pb. Essa avaliação de taxas de sedimentação e datação também foi validada com o auxílio de perfis verticais de metais, que registraram o histórico de contaminação do século passado.

Rubio et al. (2003) fizeram um estudo combinando análises de matéria orgânica, carbono orgânico total, razão CN (razão carbono-nitrogênio) e níveis de ^{137}Cs para estimar as taxas de sedimentação recente no estuário do Rio Palmones (Espanha). Também foi possível verificar nos valores das diversas variáveis analisadas uma redução no aporte de sedimentos fluviais associada à construção de uma represa na parte superior do estuário.

Em uma abordagem multiparamétrica, Mauad et al. (2013) reconstruíram um histórico de contaminação orgânica na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro) ao longo de 120 anos com base em tendências de HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e sedimentos datados com ^{210}Pb. Foram verificadas épocas que refletem a história da região, com processos de eutrofização, desmatamento, urbanização e industrialização.

No trabalho desenvolvido por Xu et al. (2008), os teores de ^{210}Pb e ^{137}Cs foram utilizados para avaliar as taxas de sedimentação recente em três testemunhos coletados na laguna Burullus do delta do rio Nilo. A análise realizada pelos autores identificou nas colunas sedimentares uma alteração nos níveis de sedimentação locais associada à construção de uma represa em 1964.

Andrello et al. (2003) avaliaram processos erosivos superficiais em solos usando como traçador ^{137}Cs, cujo comportamento vertical de distribuição forneceu informações sobre perdas sedimentares associadas a dois cursos de água no Brasil.

Na Baía de Guaratuba, Sanders et al. (2006) fizeram uso de análises de taxas de sedimentação recente com base nos elementos radioativos ^{210}Pb e ^{137}Cs para indicar uma possível modificação nos teores de Hg causada pelo aumento das atividades agrícolas na região.

Estes estudos anteriormente apresentados fazem uso de radionuclídeos com meia-vida curta (escala de anos) para estabelecer taxas de sedimentação e datação de colunas sedimentares de sistemas cujas taxas de sedimentação apresentam-se na escala de centímetros por ano. Mas há também a possibilidade de fazer este tipo de estudo em colunas sedimentares de taxas de sedimentação menores. Os estudos de Kadko (1980) e Reyss et al. (1978) fizeram uso do radionuclídeo ^{230}Th e estabeleceram com sucesso taxas de sedimentação (escala de milímetros a cada milênio) do Atlântico Equatorial e do Atlântico Sul, respectivamente, através da medida deste elemento por espectrometria γ.

Os radionuclídeos também podem ser utilizados como traçadores de variáveis sedimentológicas. ^{40}K tende a apresentar correlação forte e estatisticamente significativa com o teor de sedimentos finos (fração de grãos com diâmetro inferior a 63 µm), e os principais isótopos naturais de U (^{235}U e ^{238}U) e o ^{232}Th apresentam forte associação com o teor de carbono orgânico (CORDERO, 2010; FERREIRA, 2011; LIGERO et al., 2001).

Outra possibilidade de aplicação de radionuclídeos em estudos oceanográficos é como traçadores de fontes e transporte de sedimentos. No caso de radionuclídeos artificiais (principalmente os mensuráveis por espectrometria γ, ^{137}Cs e ^{241}Am), a ausência de fontes atuais destes elementos (a não ser no caso de acidentes nucleares ou explosões de ogivas atômicas) proporciona a verificação da origem e destino de determinado sedimento com base na sua assinatura radioquímica (FERREIRA et al., 2013).

Este estudo teve como propósito verificar a possibilidade de avaliação de taxas de sedimentação recentes (escala de tempo secular) através da análise por um modelo físico-químico (modelo de migração vertical) de um radioelemento em colunas sedimentares: o ^{137}Cs, e sua posterior validação por modelos de ^{210}Pb não suportado.

1.4 ^{137}Cs

^{137}Cs, um dos diversos isótopos de Cs, é um radionuclídeo artificialmente produzido pela fissão de ^{235}U, sendo que é o radionuclídeo produzido em maior quantidade por essa reação junto com ^{90}Sr. Esse nuclídeo tem como características um alto rendimento de fissão, meia-vida de 30,17 anos e decaimento para ^{137}Ba por emissão de partícula β, emitindo radiação γ (FERREIRA, 2011) (Figura 2).

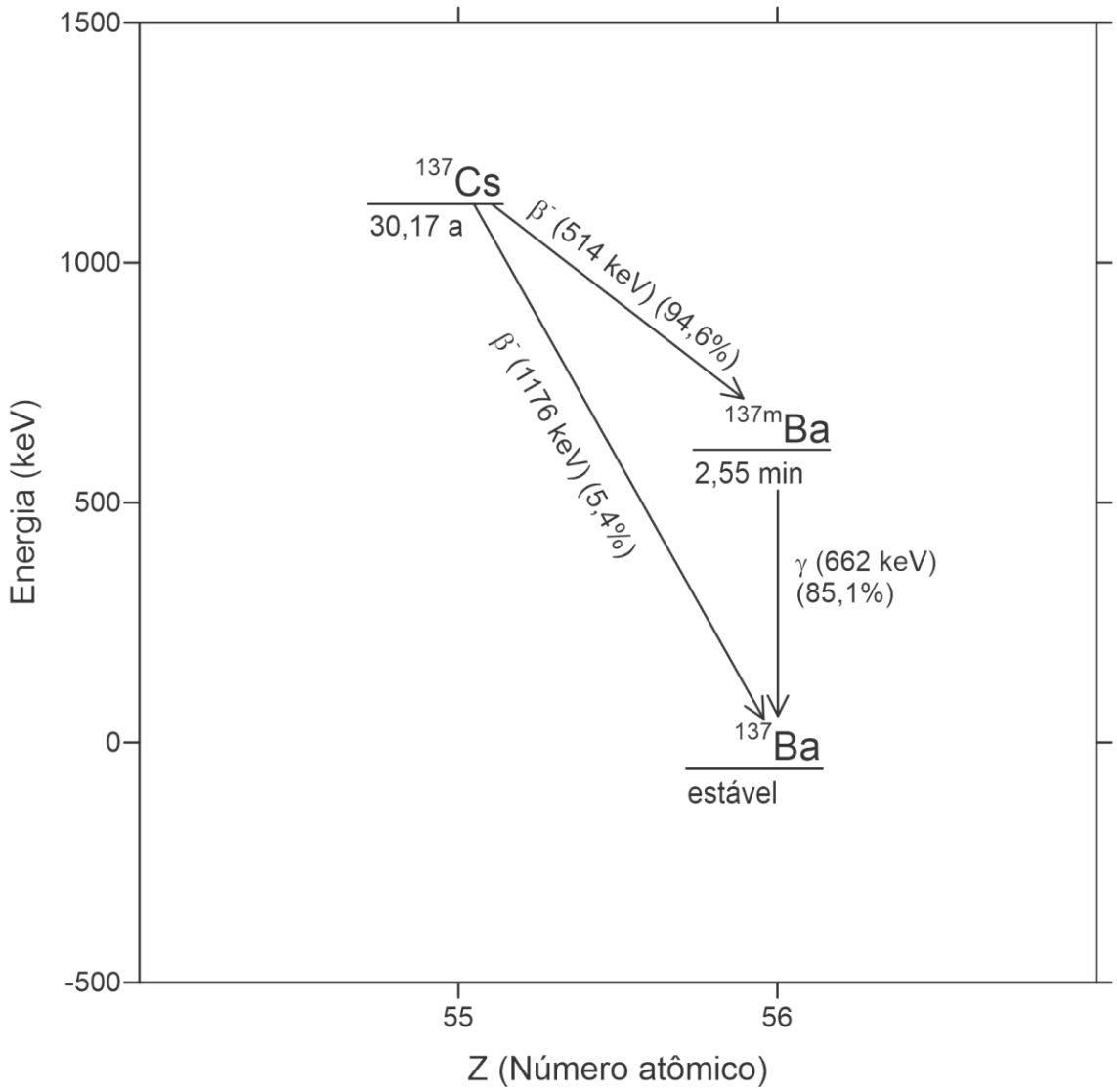

Figura 2. Esquema de decaimento do ^{137}Cs [dados de IAEA (1989)].

Após um evento nuclear na atmosfera (explosão de bombas atômicas, acidentes em usinas termonucleares), o *fallout* (do inglês *fall out*, depositar) do material radioativo remanescente deste evento dá-se através de movimentos

das massas de ar na troposfera e estratosfera. Isso causa a distribuição desses contaminantes por todo um hemisfério (no caso de episódios que afetam apenas as massas de ar na troposfera, com o acidente de Chernobyl, denominado *fallout* local) ou por todo o globo (como explosões de bombas nucleares, que afetam as massas de ar na troposfera e na estratosfera, este denominado *fallout* global), e posteriormente sua deposição na forma de cinzas e poeira radioativa (KATHREN, 1984).

No Hemisfério Sul, o *fallout* de testes nucleares entre o término da Segunda Grande Guerra e a Guerra Fria entre as décadas de 40 e 60 [com início em 1945 e máximo em 1963 (UNSCEAR, 2000)] é a fonte dominante desse radionuclídeo (BURTON, 1975; NOUREDDINE et al., 2006), sendo a principal via de contaminação dos oceanos por radionuclídeos advindos de testes nucleares.

Tendo em vista que o ^{137}Cs tem uma forte afinidade com o material em suspensão, este elemento possui uma tendência a ter como reservatório final os sedimentos (LIGERO et al., 2004). Ele também tem uma tendência de bioacumulação em tecidos musculares de organismos, principalmente bentônicos (FIGUEIRA, 2000), devido às suas características químicas similares as do potássio (SANTOS et al., 2008) por ele ser também um metal alcalino. Assim, seu estudo é importante por ele ser um contaminante nocivo (FIGUEIRA & CUNHA, 1993) e pela possibilidade de funcionar como um traçador de processos sedimentares (SANDERS et al., 2010).

O cálculo de taxas de sedimentação pela análise de ^{137}Cs em colunas sedimentares é bastante simples. Tendo em vista que há um pico de ^{137}Cs do *fallout* global no ano de 1963, esse máximo pode ser usado como referência para o cálculo de uma taxa de sedimentação integrada da coluna.

Entretanto, o comportamento do ^{137}Cs em sedimentos é complexo devido a numerosos fatores como a sua difusão vertical através da água intersticial e a percolação de partículas já depositadas na coluna sedimentar (AJAYI & RAJI, 2010; LIGERO et al, 2005). Assim sendo, o pico de radiocésio de 1963 só pode ser usado para avaliar taxas de sedimentação com precisão por meio do emprego de um modelo matemático que considere os principais

fatores que causem as modificações temporais na distribuição vertical deste elemento.

Muitos estudos fizeram uso do ^{137}Cs em conjunto com modelos de sedimentação de ^{210}Pb para avaliar taxas de sedimentação recentes em sistemas lacustres, costeiros e marinhos no Brasil (GONÇALVES et al., 2013; NEVES et al., 2014; SAITO et al., 2006; SANDERS et al., 2006) e no mundo (KUMAR et al. 2007; XU et al., 2008).

1.5 ^{210}Pb

^{210}Pb é um isótopo radioativo de Pb. Ele é um radionuclídeo natural e tem como características meia-vida de 22,3 anos, que pode ser considerada curta se comparada com outros nuclídeos naturais como ^{238}U e ^{232}Th, e decaimento para ^{210}Bi por emissão β (TYLMANN, 2004).

Este isótopo é um dos elementos da série de decaimento do ^{238}U, sendo ele um produto do decaimento de ^{226}Ra. ^{226}Ra, elemento da série do ^{238}U, decai para ^{222}Rn, um gás que escapa dos sedimentos para a atmosfera e retorna para os solos, sedimentos e água ao decair para ^{210}Pb e sofrer precipitação (Figura 3).

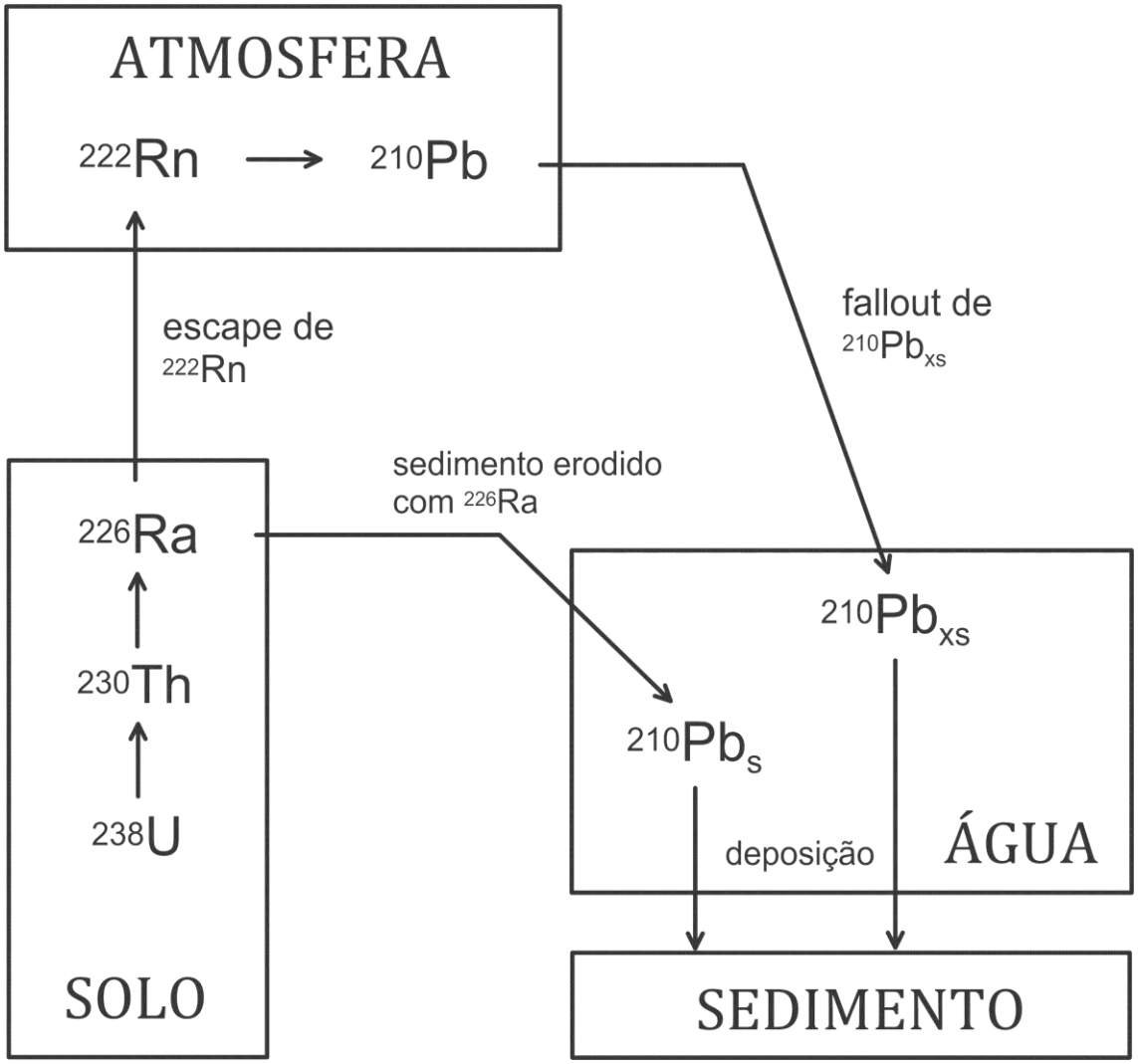

Figura 3. Ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb. $^{210}Pb_{xs}$ é o ^{210}Pb não suportado, enquanto que ^{210}Pbs é o ^{210}Pb suportado.

Assim, o ^{210}Pb em uma coluna de sedimento pode ser dividido em dois: o proveniente da atmosfera, que é chamado de não suportado (unsupported) e está estritamente conectado aos processos sedimentares; e o produzido na própria matriz sedimentar pelo decaimento de ^{226}Ra sem o escape de ^{222}Rn, que é o dito suportado (supported).

Dessa forma, o ^{210}Pb não suportado pode ser mensurado pela diferença entre ^{210}Pb total na amostra e ^{210}Pb suportado, que, por estar em equilíbrio radioativo com seus precursores na série do ^{238}U, pode ser mensurado por algum dos nuclídeos-pai, como o próprio ^{226}Ra (LUBIS, 2006; NOLLER, 2000).

1.6 ^{226}Ra

^{226}Ra é o isótopo natural mais abundante de Ra. Ele é um dos produtos de decaimento da série de ^{238}U, apresentando meia-vida de 1.600 anos e decaimento por emissão α e γ (esta com probabilidade de 0,19%) para ^{222}Rn. A produção de ^{222}Rn (um gás nobre) na série do ^{238}U faz com que haja uma quebra no equilíbrio existente entre os radionuclídeos da série (equilíbrio secular).

Assim, dentro do ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb, o ^{210}Pb total pode ser dividido em dois: o proveniente do ^{222}Rn da atmosfera, que é chamado de não suportado (*unsupported*) ou alóctone e o produzido na própria matriz sedimentar pelo decaimento de ^{226}Ra sem o escape de ^{222}Rn, que é o suportado (*supported*) ou autóctone.

2 ÁREA DE ESTUDO

Este estudo analisou um conjunto de testemunhos sedimentares coletados em três ambientes costeiros brasileiros diferenciados: o Sistema Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, no litoral sul paulista, o Alto Estuário Santista e o Canal de Bertioga, ambos localizados na Baixada Santista.

2.1 Sistema Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape

O Sistema Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (Figura 4) está localizado no extremo sul do litoral paulista entre as latitudes 24º40’S e 25º05’S e as longitudes 47º25´W e 48º10’W com cerca de 2.500 km^2 de área.

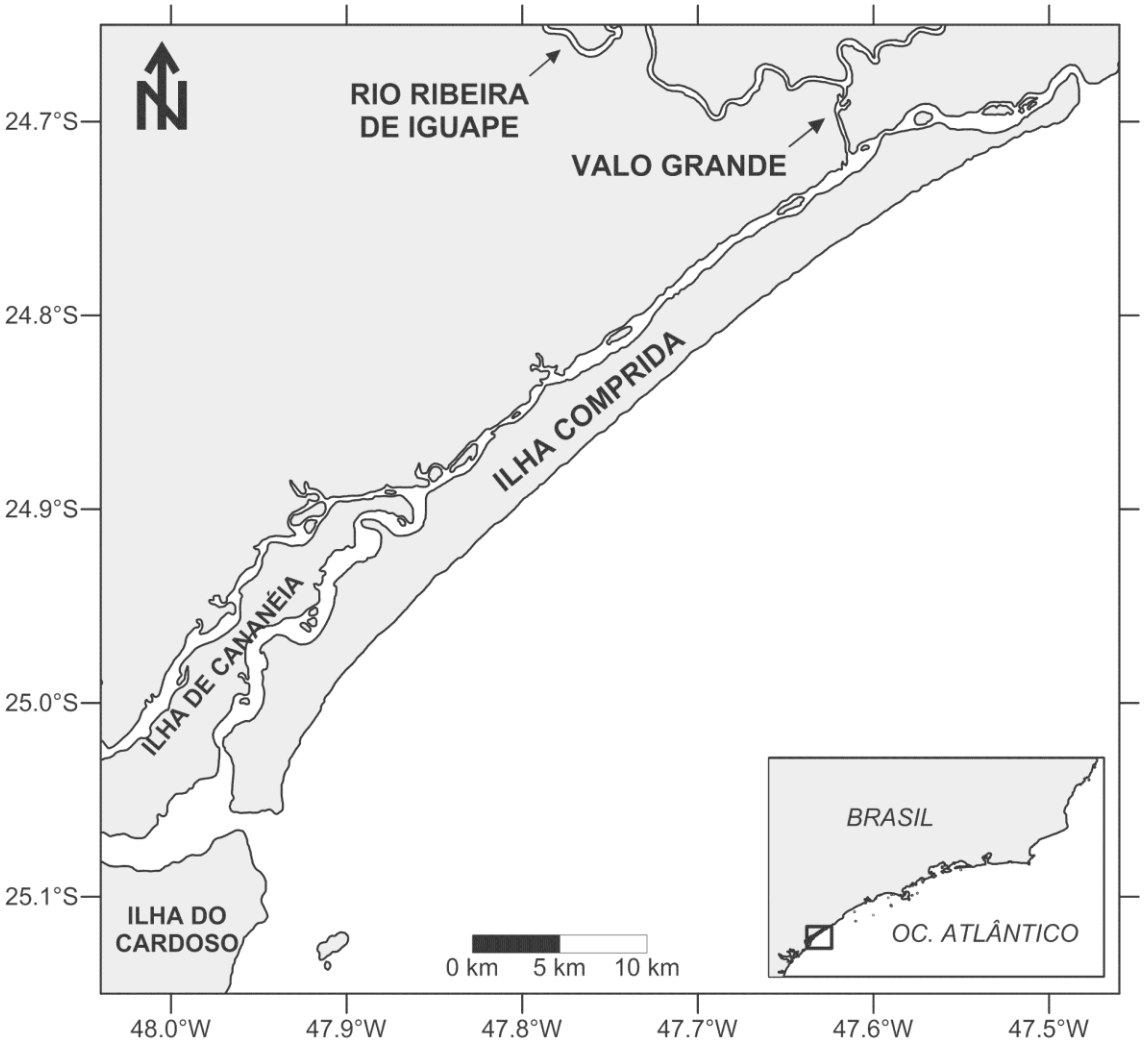

Figura 4. Sistema Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP, Brasil).

A temperatura média anual é 21,4 ^{o}C e a precipitação média anual registrada na Base de Cananeia do Instituto Oceanográfico é 2.269 mm (média de 30 anos). A maré é mista com predominância semidiurna e a altura média da lâmina de água no local é 0,81 m (COELHO JÚNIOR, 2003).

A origem do Sistema Cananeia-Iguape data de 120.000 anos AP (antes do presente), sendo o atual sistema oriundo do afogamento de canais fluviais após uma fase transgressiva, conhecida localmente como Transgressão Cananeia (SUGUIO & MARTIN, 1978).

A geomorfologia das feições desse sistema costeiro é bastante complexa, com canais que apresentam feições de rios meandrantes condicionadas pela ação de correntes de maré bidirecionais (fluxos de maré vazante e enchente) (TESSLER, 1982).

A construção do canal do Valo Grande no final do século XIX, com o intento de facilitar o acesso aquático ao porto de Iguape, causou o desvio de aproximadamente 70% do fluxo do rio Ribeira de Iguape para o interior do Sistema Cananeia-Iguape. Essa modificação no padrão de dinâmica sedimentar do local e nos seus efeitos sobre as feições sedimentares (ITALIANI, 2011) é contínua, mostrando a importância de estudos de taxas de sedimentação no sistema.

Trabalhos que utilizam taxas de sedimentação na região existem, buscando estudar a situação atual dos processos sedimentares locais com o auxílio de radionuclídeos, como ^{137}Cs e ^{210}Pb. Os trabalhos de Mahiques et al. (2009, 2013), Saito (2002) e Saito et al. (2003) utilizaram as técnicas de espectrometria γ e os modelos matemáticos de ^{210}Pb para medir as taxas de sedimentação local.

2.2 Alto Estuário Santista e Canal de Bertioga

O Alto Estuário Santista e o Canal de Bertioga são parte integrante do Sistema Estuarino de Santos-São Vicente, localizado entre as latitudes de 23º51’S e 23º58’S e longitudes 46º08’W e 46º19’W, com área total de aproximadamente 51.500 hectares (Figura 5).

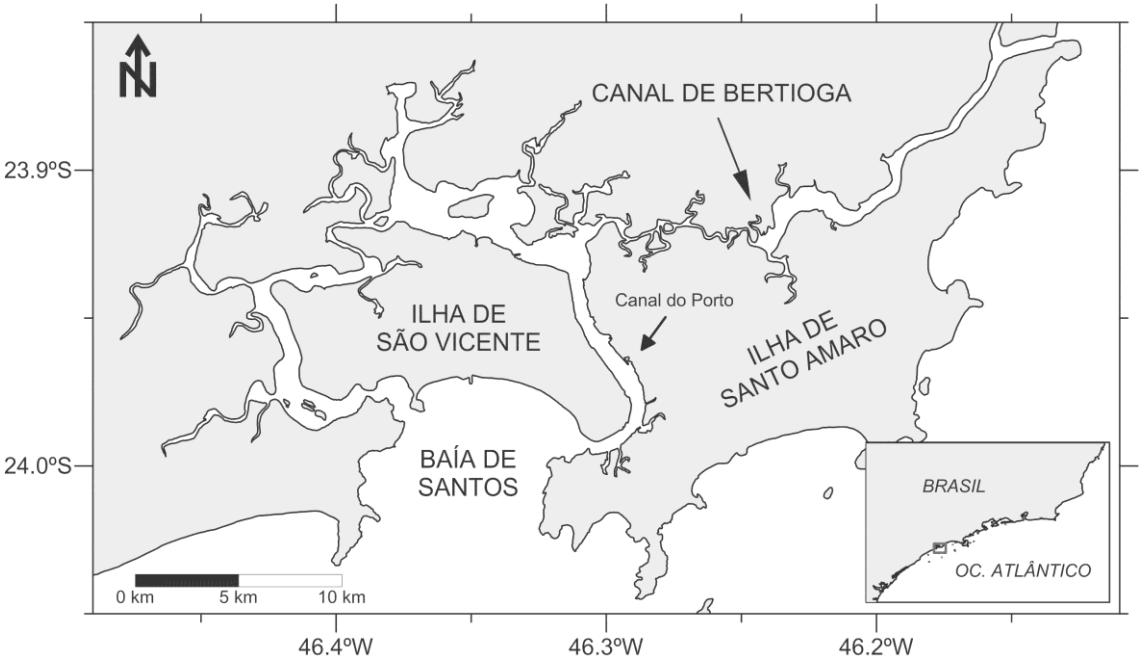

Figura 5. Sistema Estuarino de Santos-São Vicente (SP, Brasil).

A região apresenta uma forte variação térmica mensal, sendo a temperatura média anual entre 20,7 e 22 ^{o}C e, quanto à pluviosidade, a precipitação varia entre 2000 e 3000 mm anuais (FUKUMOTO, 2007). Possui um regime de micromarés, com marés mistas que são predominantemente semidiurnas com desigualdade diurna, de amplitudes em torno de 0,73 m (MIRANDA et al., 1998).

De acordo com Suguio & Martin (1978), este sistema faz parte da planície costeira de Santos, que é drenada por uma série de canais de maré e rede de lagunas que delimitam as ilhas de São Vicente e Santo Amaro, cuja gênese está diretamente vinculada aos mecanismos de variação do nível marinho ocorrido ao longo do Quaternário Superior.

No Alto Estuário Santista, as águas fluviais provindas da Serra do Mar entram no estuário pelo Canal do Porto, criando um fluxo unidirecional em direção à baía de Santos (FÚLFARO & PONÇANO, 1976). Nesta parte do Sistema Santos-São Vicente, há intensa influência antrópica devido às atividades do Porto de Santos e do Parque Industrial de Cubatão, com atividades industriais de alto potencial poluidor, provocando aceleração dos processos de erosão e a modificação das propriedades químicas da água.

Segundo Schaeffer-Novelli (1986), os rios que deságuam no canal são pouco extensos, mas com alta competência. Eles aparentam ter sua carga sedimentar depositada pela ação das correntes de maré que, ao se propagar em sentidos opostos pelas duas desembocaduras do canal, tendem a se anular.

Os sedimentos são depositados, preferencialmente, na área de confluência de correntes de maré de sentido de deslocamento opostos (conhecida como tombo das águas) junto ao Largo do Candinho, que corresponde a uma das raras áreas do estuário santista em que se depositam predominantemente sedimentos argilosos, com alta porcentagem de matéria orgânica (FÚLFARO & PONÇANO, 1976).

O estudo da sedimentação do Sistema Estuarino de Santos-São Vicente é bastante relevante do ponto de vista oceanográfico, e o Canal de Bertioga é considerado uma área pristina dentro do contexto da Baixada Santista. O trabalho de Gonçalves et al. (2013) é o mais recente feito na região

dentro deste escopo. Ele apresenta um estudo da evolução histórica dos níveis de metais e As na região, usando os modelos de ^{210}Pb e o ^{137}Cs como ferramentas de geocronologia.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi verificar a aplicabilidade do modelo físico-químico de migração vertical do radionuclídeo ^{137}Cs em colunas sedimentares para a avaliação de taxas de sedimentação recentes (escala de décadas) em ambientes costeiros. Para este estudo, foram escolhidos os seguintes sistemas costeiros brasileiros: o Sistema Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, o Alto Estuário Santista e o Canal de Bertioga.

Esta aplicabilidade foi estudada por meio de uma comparação estatística entre os resultados do modelo de migração vertical (MMV) de ^{137}Cs, descrito e desenvolvido neste trabalho, com modelos de ^{210}Pb, que tem grande confiança da comunidade científica devido ao extensivo histórico de resultados confiáveis e trabalhos bem-sucedidos.

Para a realização deste objetivo, uma série de objetivos específicos foi desenvolvida ao longo do período deste projeto de pesquisa:

I. Determinação de variáveis físico-químicas (porosidade e profundidade-massa) nos testemunhos provenientes do litoral paulista;
II. Determinação das atividades de ^{137}Cs, ^{210}Pb e ^{226}Ra nas amostras de sedimentos dos testemunhos das áreas de estudo por espectrometria γ de alta resolução;
III. Aplicação do MMV de ^{137}Cs nas colunas sedimentares para obtenção das suas taxas de sedimentação média;
IV. Aplicação de modelos (modelos CIC, CFCS, CRS e ADE) que utilizam o ^{210}Pb não suportado nas colunas sedimentares com o intento de obter as taxas de sedimentação média nas regiões estudadas;
V. Validação estatística do MMV de ^{137}Cs.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta e processamento das amostras de sedimento

Os testemunhos utilizados neste trabalho foram coletados por meio de um sistema vibracorer Rossfelder, modelo VT1. Foram analisados cinco testemunhos do Sistema Cananeia-Iguape (C2, C4, C5, C7 e C15), que foram coletados em 2008, cinco testemunhos do Canal de Bertioga (B1, B2, B3, B4 e B5), coletados em 2010 e três testemunhos do Alto Estuário Santista (S1, S2 e S8), os quais foram coletados em 2012, totalizando assim 13 colunas sedimentares (Figura 6).

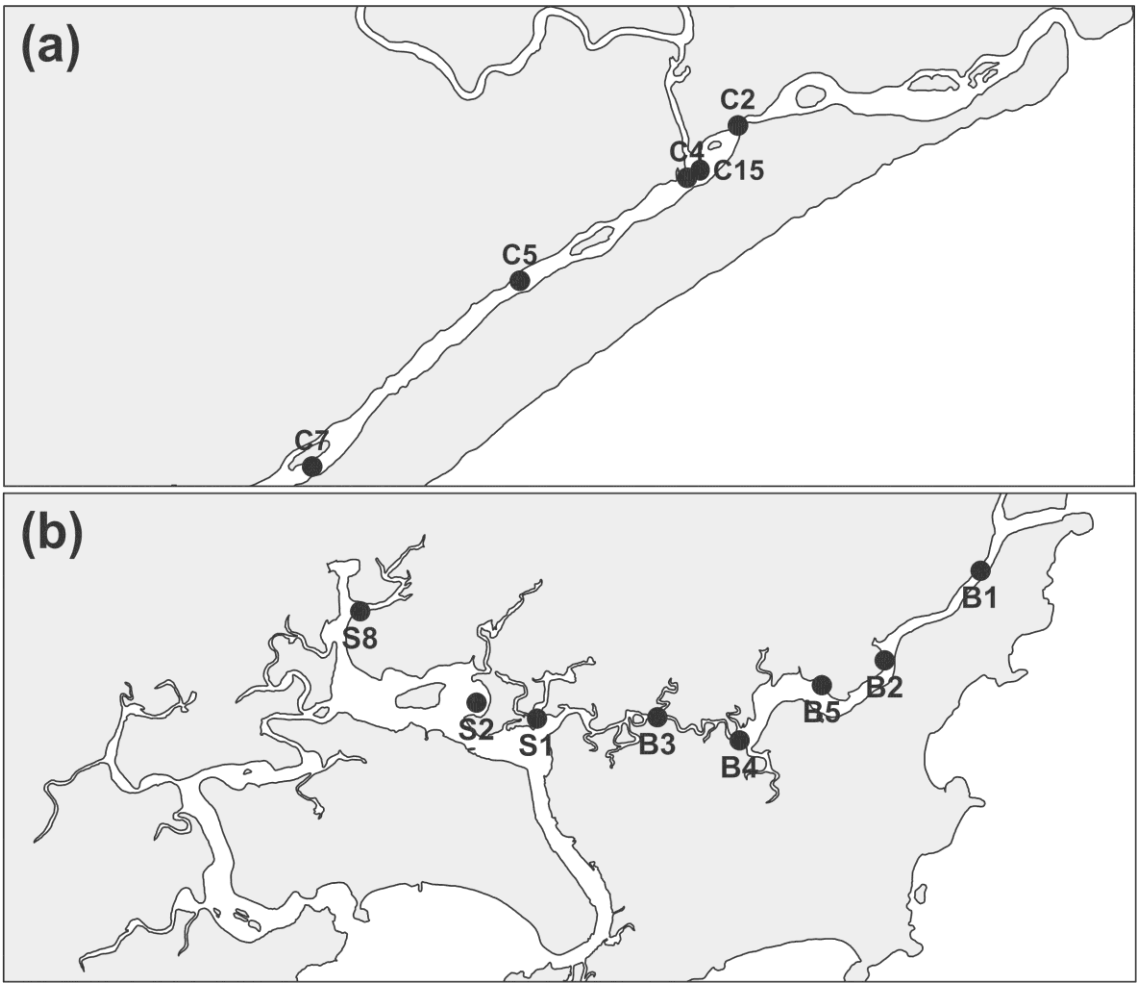

Figura 6. Localização dos testemunhos nos Sistemas Cananeia-Iguape (a) e Santos-São Vicente (b).

Cada um dos testemunhos foi seccionado em subamostras referentes a cada 1 ou 2 cm de profundidade, dependendo do testemunho. Estas subamostras foram pesadas em balança analítica, congeladas para conservação do material e para permitir a liofilização e catalogadas pelo Laboratório de Sedimentologia do IOUSP.

4.2 Determinação da porosidade e da profundidade-massa das amostras de sedimento

As variáveis teor de água no sedimento, porosidade do sedimento e profundidade-massa (que é a profundidade de uma amostra de sedimento normalizada pela porosidade e efeitos de compactação da coluna sedimentar) foram calculadas com base na formulação matemática proposta por Clifton et al. (1995), Hai et al. (2006) e Jweda & Baskaran (2011). Esta derivação resultou nas Equações 4 e 5:

$$\Phi = \frac{\%W.\rho_s}{\%W.\rho_s + (1-\%W).\rho_w} \qquad \text{(Equação 4)}$$

$$\zeta = z\rho_s(1-\Phi) \qquad \text{(Equação 5)}$$

Em que:

Φ = porosidade da amostra de sedimento (em %);

%W = teor de água da amostra de sedimento (em %);

ρ_s = densidade bruta do sedimento (= 2,45 g cm^{-3}, que é a densidade média de sedimento seco);

ρ_w = densidade da água (= 1,00 g cm^{-3});

ζ = profundidade-massa da amostra de sedimento (em g cm^{-2});

z = profundidade da amostra de sedimento (em cm).

A necessidade da determinação destas variáveis advém do fato de que a correção dos efeitos de compactação é uma premissa para a aplicação do modelo de migração vertical de ^{137}Cs e de alguns modelos envolvendo ^{210}Pb.

4.3 Determinação das atividades dos radionuclídeos nas amostras de sedimento

As atividades dos elementos ^{137}Cs, ^{210}Pb e ^{226}Ra foram determinadas através de espectrometria γ de alta resolução, com o uso de dois espectrômetros γ constituídos de um detector de Ge hiperpuro (HPGe) de modelos GMX25190P e GEM50P da EG&G ORTEC. Estes equipamentos possuem resolução média de 1,91 keV para o pico de 1332,35 keV de ^{60}Co, eletrônica acoplada e software MAESTRO versão 6.08.

A metodologia de análise de radioatividade baseou-se na desenvolvida por Figueira (2000) e Neves et al. (2014) e empregada em Ferreira (2011) e Ribeiro et al. (2011). Ela consiste no emprego de solo ou sedimento marinho previamente liofilizado, macerado em moinho de porcelana até homogeneização do tamanho dos grãos e acondicionado em recipientes de polietileno próprios para contagem γ e analisados no espectrômetro γ por 50.000 s para a geração de um espectro de linhas de emissão γ (Figura 7).

Um recipiente vazio de polietileno idêntico ao utilizado para contagem foi utilizado para a determinação da radiação de fundo (*background*) do detector (que corresponde ao branco analítico para a espectrometria γ), e uma fonte pontual de ^{241}Am para determinar o fator de autoabsorção das amostras.

A correção de autoabsorção necessária na espectrometria γ advém do fenômeno de autoabsorção pela própria amostra dos raios γ de baixas energias (inferiores a 100 keV) emitidos, que resulta em atividades medidas inferiores a real se este efeito não for considerado no cálculo das atividades. Esta correção é feita pela comparação das áreas dos picos de 59,54 keV (correspondente ao radionuclídeo ^{241}Am) de um recipiente de radiação de fundo (ou seja, vazio) acoplado a uma fonte de ^{241}Am com uma amostra acoplada à mesma fonte de ^{241}Am.

A Equação 6 foi usada para determinar as atividades dos nuclídeos e a Equação 7 para o fator de autoabsorção das amostras. As linhas de emissão γ usadas estão compiladas na Tabela 3. No caso do nuclídeo ^{226}Ra, sua energia usada na análise por espectrometria γ corresponde à de seu nuclídeo-filho ^{214}Bi. Essa medida de radionuclídeos-pais pelos seus filhos dentro das séries de decaimento é possível com base no princípio do estabelecimento do

equilíbrio entre os nuclídeos de uma mesma série. Após selagem das amostras por aproximadamente 1 mês (mais de 10 meias-vidas de ^{222}Rn, radionuclídeos gasosos que provocam a quebra do equilíbrio da série do ^{238}U), o equilíbrio entre os nuclídeos sólidos e gasosos da série é re-estabelecido nas amostras, possibilitando este tipo de medida.

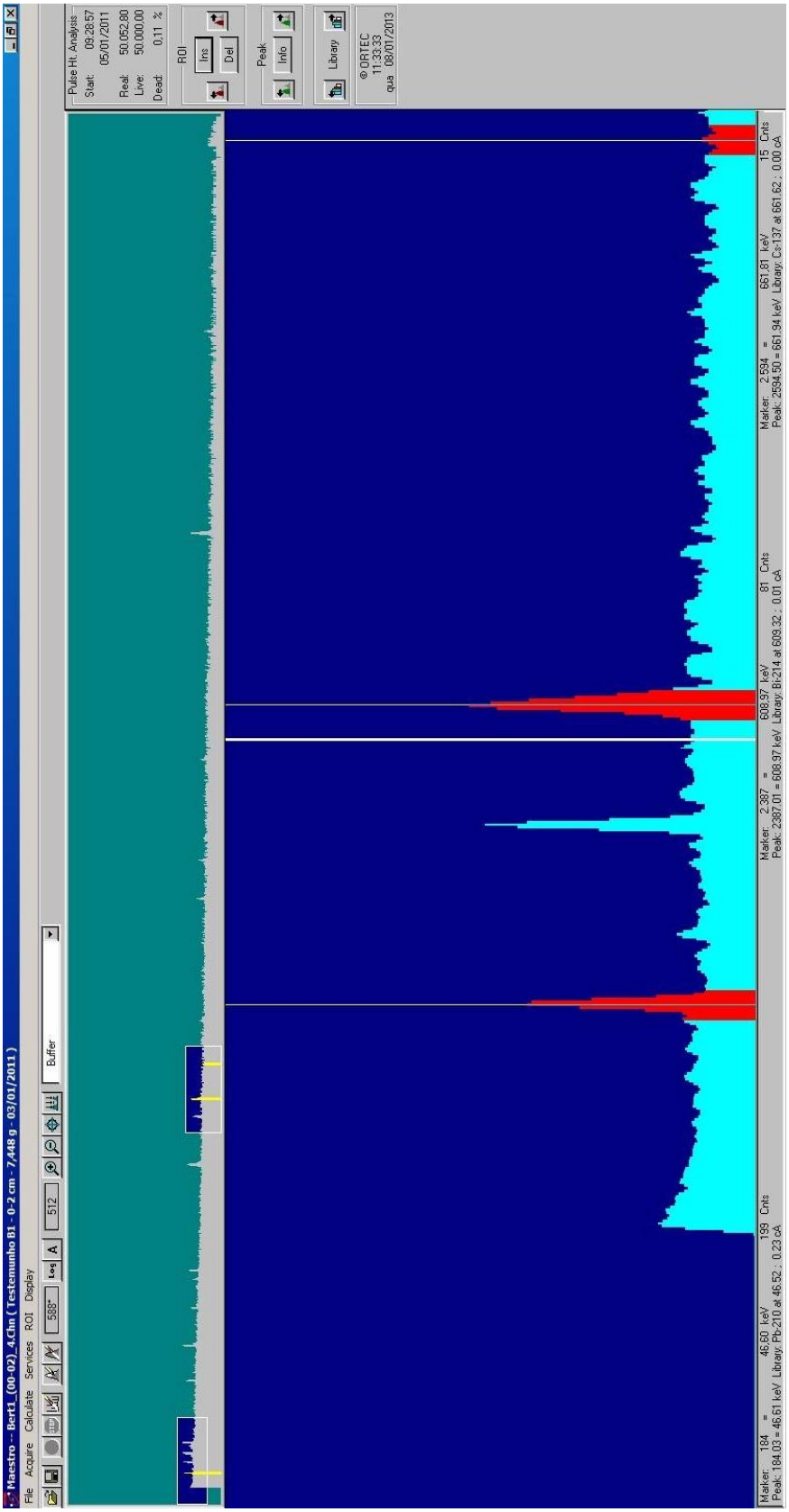

Figura 7. Espectro de emissão γ da subamostra de 0 a 2 cm do testemunho B1, com destaque (em vermelho) para os picos de ^{210}Pb, ^{214}Bi (^{226}Ra) e ^{137}Cs, em sequência (software MAESTRO, versão 6.08).

Tabela 1. Energias de emissão γ (em keV) usadas para a determinação das atividades dos radionuclídeos (IAEA, 1989).

Radionuclídeo de interesse	Energia usada (keV)	Nuclídeo correspondente à energia usada
^{210}Pb	46,52	^{210}Pb
^{226}Ra	609,31	^{214}Bi
^{137}Cs	661,67	^{137}Cs

$$a = \frac{(GA \times F) - BG}{t \times m \times \varepsilon} \qquad \text{(Equação 6)}$$

$$F = \frac{\ln\left(\frac{^{241}Am_{amostra}}{^{241}Am_{BG}}\right)}{\left(\frac{^{241}Am_{amostra}}{^{241}Am_{BG}} - 1\right)} \qquad \text{(Equação 7)}$$

Em que:

a = atividade por unidade de massa de sedimento seco (em Bq kg^{-1});

GA = área do pico de emissão γ (em contagens);

F = fator de autoabsorção (considerado na equação apenas no cálculo de nuclídeos cujas energias de emissão sejam inferiores a 100 keV; neste projeto, apenas para ^{210}Pb);

BG = área referente à radiação de fundo do detector (em contagens);

t = tempo de contagem (em s);

m = massa da amostra de sedimento (em kg);

ε = eficiência de contagem do detector para o fotopico do nuclídeo calculado;

$^{241}Am_{amostra}$ = contagens de raios γ de energia de 59,54 keV da amostra de sedimento sob irradiação de uma fonte de ^{241}Am;

$^{241}Am_{BG}$ = contagens de raios γ de energia de 59,54 keV de um recipiente vazio de contagem sob irradiação de uma fonte de ^{241}Am.

Em relação ao controle analítico da análise espectrométrica, ele envolveu três principais pontos: a determinação da eficiência de contagem dos espectrômetros, a avaliação da atividade mínima detectável (AMD) e o controle estatístico das análises.

A eficiência de contagem, calculada pela Equação 8, é um dado inato de cada detector e de cada energia de emissão γ (ou seja, de cada nuclídeo mensurado), e representa a porcentagem total de raios γ passíveis de serem detectados com base, entre outros fatores, na geometria de contagem das amostras e na linha de emissão γ mensurada. Para sua determinação, foram utilizados os seguintes materiais de referência da IAEA (Agência Internacional de Energia Atômica): IAEA-300 (sedimento), IAEA-315 (sedimento) e IAEA-375 (solo).

$$\varepsilon = \frac{C_r}{m_r \times A_r} \qquad \text{(Equação 8)}$$

Em que:

ε = eficiência de contagem do detector para o fotopico do nuclídeo calculado;

C_r = contagem do material de referência (em cps, ou contagens por segundo);

m_r = massa do material de referência utilizado na determinação da eficiência de contagem (em kg);

A_r = atividade certificada para o material de referência (em Bq kg^{-1}).

Na espectrometria γ, o limite de detecção analítico é representado por um valor medido em cps (contagens por segundo), que é a unidade de medida por espectrômetros desta natureza. A atividade mínima detectável (AMD) é a medida, em termos de atividade, que este limite de detecção apresenta incluindo os valores de tempo, eficiência e massa de contagem utilizados no trabalho analítico.

Formalmente, a AMD para qualquer nuclídeo equivale à menor atividade detectada por um espectrômetro γ que pode ser determinada com 95% de confiança estatística (IAEA, 1989), e ela foi determinada através da Equação 9.

$$AMD = \frac{4{,}66 \times \sigma_{BG}}{\varepsilon \times m} \qquad \text{(Equação 9)}$$

Em que:

AMD = atividade mínima detectável (em Bq kg^{-1});

σ_{BG} = desvio padrão da taxa de contagem da radiação de fundo (BG) (em cps);

ε = eficiência de contagem;

m = massa de amostra utilizada (em kg).

E, completando o controle de qualidade da análise espectrométrica, há também o controle estatístico da qualidade do método, feito através da determinação das atividades dos nuclídeos de interesse em três materiais de referência da IAEA diferentes dos usados para o cálculo da eficiência de contagem: IAEA-326 (solo), IAEA-327 (solo) e IAEA-385 (sedimento).

Após a análise das atividades radioativas em três amostras (tréplicas) desses materiais, os valores obtidos são comparados aos valores reportados pela IAEA para cada um deles. Dessa forma, com base nos valores obtidos e nos desvios padrões das três determinações, pode-se calcular a precisão do método (pelo desvio padrão relativo - DPR - das leituras) (Equação 10) e a sua exatidão (através do erro relativo - ER - entre a média das leituras e o valor certificado) (Equação 11).

$$DPR = 100\frac{\sigma}{\bar{x}} \qquad \text{(Equação 10)}$$

$$ER = 100\left|\frac{x_{obs} - x_{cer}}{x_{cer}}\right| \qquad \text{(Equação 11)}$$

Em que:

DPR = desvio padrão relativo (em %);

σ = desvio padrão das observações;

$\bar{x}$ = média das observações;

ER = erro relativo (apresentado em termos percentuais);

x_{obs} = valor observado;

x_{cer} = valor certificado.

Há necessidade de uso de materiais diferenciados para as etapas de eficiência de contagem e controle estatístico para minimizar a transferência de

viés entre estas duas etapas do controle analítico, pois a determinação da eficiência influencia diretamente no controle estatístico do método.

Se fossem utilizados os mesmos materiais de referências nas duas etapas descritas, qualquer erro presente na determinação da eficiência ocasionaria a transferência deste erro sistemático de difícil identificação para o controle estatístico. O uso de um conjunto diferenciado de materiais de referência facilita a identificação desta situação, pois um erro não percebido durante a determinação da eficiência de contagem pode ser mais facilmente visto no controle analítico.

4.4 Modelo de migração vertical de ^{137}Cs

O modelo de migração vertical de ^{137}Cs (MMV) é um modelo físico-químico baseado nos princípios de difusão e convecção de ^{137}Cs nos sedimentos. Ele considera que a evolução temporal da atividade de ^{137}Cs em uma coluna sedimentar é resultado de seus fluxos advectivo, difusivo e do decaimento natural do nuclídeo (AJAYI & RAJI, 2010; LIGERO et al., 2005). O desenvolvimento matemático deste modelo, baseado nos trabalhos supracitados, segue abaixo.

Para uma coluna sedimentar limitada por superfícies horizontais de profundidades z = 0 (topo do testemunho) e z = ∞ (base do testemunho), o fluxo de atividade (J) através das duas superfícies é composto de:

1. Fluxo advectivo (J_A): parcela do fluxo de ^{137}Cs que é dependente da taxa de sedimentação (Equação 12).

$$J_A = vA \qquad \text{(Equação 12)}$$

Em que:
A = atividade de ^{137}Cs por unidade de volume de sedimento (em mBq cm^{-3});
v = taxa de sedimentação (em cm a^{-1}).

A taxa de sedimentação (v) varia ao longo do tempo e depende do nível de compactação da coluna sedimentar. Como o ^{137}Cs está limitado aos

estratos mais superficiais do testemunho, este efeito de compactação do sedimento pode ser desprezado.

Além disso, a variação temporal na taxa de sedimentação também pode ser desprezada, aceitando a premissa de que v sofre alteração numa escala d tempo maior que a mensurada pela presença de ^{137}Cs na coluna sedimentar (LIGERO et al., 2005). Portanto, neste modelo, assume-se que v é constante ao longo do tempo, ou seja, $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$.

2. Fluxo difusivo (J_D): fluxo de ^{137}Cs por difusão através da água intersticial do sedimento. Ele produz um transporte de ^{137}Cs na direção contrária ao do gradiente de ^{137}Cs (Equação 13).

$$J_D = -D\left(\frac{\partial A}{\partial z}\right) \qquad \text{(Equação 13)}$$

Em que:

D = coeficiente de difusão de ^{137}Cs através da água intersticial (em $cm^2\ a^{-1}$) (constante e independente de z, ou seja, $\frac{\partial D}{\partial z} = 0$);

$\frac{\partial A}{\partial z}$ = gradiente de atividade de ^{137}Cs ao longo da coluna sedimentar (em Bq cm^{-4}).

Levando em conta os fluxos advectivo (Equação 12) e difusivo (Equação 13) e também o decaimento natural do radionuclídeo ($\Gamma = \lambda A$, que independe de z, ou seja, $\frac{\partial \Gamma}{\partial z} = 0$), pode-se calcular a evolução temporal da atividade de ^{137}Cs $\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)$, cujo desenvolvimento resulta na Equação 14.

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(J_A + J_D + \Gamma) = -\frac{\partial}{\partial z}(vA) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial A}{\partial z}\right) - \lambda A = -v\frac{\partial A}{\partial z} + D\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \lambda A \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\partial A}{\partial t} = -v\frac{\partial A}{\partial z} + D\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \lambda A \qquad \text{(Equação 14)}$$

A Equação 14 é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem (LIGERO et al., 2005) sem solução geral ou particular. Tendo em vista a dependência do tempo da solução, um método explícito foi escolhido para a resolução (QUORTERONI et al., 2006). No caso desta equação, o método das diferenças finitas foi usado para a resolução da Equação 14.

A notação utilizada para a diferença finita da atividade de ^{137}Cs (δA) foi $\delta A = A_p^q = A(z_p, t_q)$ (Equação 15). Nesta notação, os valores p correspondem à profundidade da subamostra dentro da coluna sedimentar e os valores q ao ano de deposição (q = 0 corresponde a 1963, ano do máximo do *fallout* global).

Desenvolvendo os quatro termos da Equação 14 em sua forma discreta (com a notação criada na Equação 15) pelo método de Euler explícito (KRESS, 1998), tem-se:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = A_p^{q+1} - A_p^q \qquad \text{(Equação 16)}$$

$$-v\frac{\partial A}{\partial z} = -v\frac{\partial A}{\partial t}\frac{\partial t}{\partial z} = -v\frac{\delta t}{\delta z}(A_p^q - A_{p-1}^q) \qquad \text{(Equação 17)}$$

$$D\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = D\frac{\partial^2 A}{\partial t^2}\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = D\frac{\delta^2 t}{\delta z^2}(A_{p+1}^q - 2A_p^q + A_{p-1}^q) \qquad \text{(Equação 18)}$$

$$-\lambda A = -\lambda A_p^q \delta t \qquad \text{(Equação 19)}$$

Substituindo as Equações 16, 17, 18 e 19 na Equação 14:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -v\frac{\partial A}{\partial z} + D\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \lambda A \Rightarrow A_p^{q+1} - A_p^q =$$

$$= -v\frac{\delta t}{\delta z}(A_p^q - A_{p-1}^q) + D\frac{\delta^2 t}{\delta z^2}(A_{p+1}^q - 2A_p^q + A_{p-1}^q) - \lambda A_p^q \delta t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow A_p^{q+1} = A_p^q(1-\lambda\delta t) + D\frac{\delta^2 t}{\delta z^2}(A_{p+1}^q - 2A_p^q + A_{p-1}^q) - v\frac{\delta t}{\delta z}(A_p^q - A_{p-1}^q) \quad \text{(Equação 20)}$$

Pela Equação 20, pode-se calcular o valor de atividade de ^{137}Cs em uma profundidade z_p em um instante t_{q+1} em função dos valores de atividade no instante anterior (t_q) nas profundidades z_{p+1}, z_p e z_{p-1}. Como a resolução de equações pelo método de Euler explícito tende a requerer valores de passo pequenos em relação à escala de tempo analisada, foi escolhido como valor de passo q = 0,5, que é muito pequeno se comparado à escala de tempo analisada (q = 50).

Para a resolução da Equação 20, existem as seguintes condições de contorno:

1. $A_0^q = A(t)$: representa a atividade de ^{137}Cs na camada de topo da coluna sedimentar (ou seja, z = 0).
2. $A_\infty^q = 0$: equivale ao desaparecimento da atividade de ^{137}Cs a partir de um determinado nível z, o que acontece devido ao seu decaimento natural.
3. $A_p^0 = 0$: ausência anterior de ^{137}Cs no local.

A primeira condição de contorno representa a incorporação de ^{137}Cs no sedimento através da coluna de água. Pode-se aceitar que, se a presença deste nuclídeo na região é devida ao pico de atividade de 1963, este ano corresponde a t = 0 e, considerando o ano de coleta da coluna sedimentar como x, ele corresponderá no modelo a t = x - 1963. Em outras palavras, este modelo assume que, para fins práticos, a deposição de ^{137}Cs só ocorre a partir de 1963.

Para um perfil sedimentar em que existem altos valores de atividade da superfície até certa profundidade, há um mecanismo de incorporação lenta de ^{137}Cs, no qual a evolução da atividade na interface água-sedimento [A(t)] é consequência da variação da fonte S de atividade para o sedimento (A^S) (no caso de ^{137}Cs, a coluna de água). Esta atividade A(t) decai com o tempo, tanto devido ao decaimento radioativo ($T_{1/2}$) quanto pela perda de atividade devido

ao tempo de residência na zona-fonte S ($T_{1/2}^{S}$), que é a coluna de água acima do sedimento.

Assim, a evolução temporal da atividade torna-se um decaimento exponencial com característica temporal $T_{1/2}^{T} = \frac{T_{1/2} T_{1/2}^{S}}{T_{1/2} + T_{1/2}^{S}}$ (Equação 21). Então, usando a Equação 21 na relação de decaimento exponencial de radionuclídeos (Equações 1 e 2), tem-se a Equação 22.

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}^{T}} t} \qquad \text{(Equação 22)}$$

Em que:

A(t) = variação da atividade de ^{137}Cs em função do tempo na interface água-sedimento;

A_0 = atividade inicial de ^{137}Cs proveniente do *fallout* global de 1963 para a região do testemunho;

$T_{1/2}^{T}$ = tempo de meia-vida total de ^{137}Cs (leva em conta a meia-vida do ^{137}Cs e seu tempo de residência na coluna de água antes de sua deposição).

Após determinado $\frac{\partial A}{\partial t}$, que é o perfil vertical teórico de ^{137}Cs para a coluna sedimentar estudada, este é comparado estatisticamente com o perfil amostrado de ^{137}Cs, determinado pela análise espectrométrica a partir das amostras coletadas. A partir desta comparação estatística, os valores dos coeficientes v, D, A_0 e $T_{1/2}^{T}$ são determinados pelo modelo.

Deve-se considerar que o método de determinação de atividades em amostras de sedimento usado neste trabalho estabelece atividades por unidade de massa (a, em Bq kg^{-1}). Para fazer uso do modelo de migração vertical de ^{137}Cs, as atividades devem ser por unidade de volume (A, em mBq cm^{-3}). O valor de a pode ser convertido em A através da Equação 23.

$$A = \rho_s a(1 - \Phi) \qquad \text{(Equação 23)}$$

Em que:

A = atividade de ^{137}Cs por unidade de volume de sedimento (em mBq cm^{-3});

a = atividade por unidade de massa de sedimento seco (em Bq kg^{-1});

ρ_s = densidade bruta do sedimento (= 2,45 g cm^{-3}, que é a densidade média de sedimento seco);

Φ = porosidade do sedimento.

4.5 Modelos de sedimentação com ^{210}Pb

O ^{210}Pb total em uma coluna de sedimento pode ser dividido em não suportado ou alóctone, que está estritamente conectado aos processos sedimentares; e o produzido na própria matriz sedimentar pelo decaimento de ^{226}Ra sem o escape de ^{222}Rn, que é o suportado ou autigênico.

Existem diversos modelos que relacionam a atividade e também o inventário de ^{210}Pb não suportado (ou $^{210}Pb_{xs}$) com taxas de sedimentação recente. Neste estudo, foram utilizados quatro modelos matemáticos para determinar taxas de sedimentação recentes em sistemas costeiros com o radionuclídeo ^{210}Pb, que são os modelos CIC, CRS, CFCS e ADE, aplicados em diversos trabalhos em Oceanografia e Geoquímica Marinha (HAI et al., 2006; JWEDA & BASKARAN, 2011; NERY & BONOTTO, 2011; RUBIO et al., 2003).

Os modelos CIC (*constant initial concentration*) (ROBBINS & EDGINGTON, 1975) e CFCS (*constant flux, constant sedimentation*) (APPLEBY & OLDFIELD, 1992) consideram que há uma atividade inicial de $^{210}Pb_{xs}$ no testemunho e uma entrada contínua e constante de sedimentos para o sistema aquático estudado. Como esta última condição não é frequente para sistemas costeiros na escala de tempo da meia-vida do ^{210}Pb, estes modelos são usados para avaliar taxas de sedimentação integradas no tempo, assim como o MMV.

Já o modelo CRS (*constant rate of supply*) (APPLEBY & OLDFIELD, 1978) tem como objetivo principal a determinação de datação de amostras recentes, mas também pode ser usado para avaliar taxas de sedimentação. Ele considera que $^{210}Pb_{xs}$ é suprido para os sedimentos com uma taxa constante e que a taxa de sedimentação local é dependente do tempo.

O modelo ADE (*advection-diffusion equation*) (KRISHNASWANI & LAL, 1978; SHUKLA, 1996) faz uso de equações de advecção e difusão de solutos (neste caso, ^{210}Pb) através de meios porosos (neste caso, sedimentos). Através de um desenvolvimento analítico proposto por Shukla (1996), o modelo ADE calcula taxas de sedimentação médias modelando o comportamento de $^{210}Pb_{xs}$ na presença de difusão, de modo similar ao realizado pelo MMV.

Os cálculos das taxas de sedimentação pelos modelos CIC, CFCS, CRS e ADE foram feitos pelas Equações 24, 25, 26 e 27, respectivamente.

$$v = -\frac{\lambda}{b} \qquad \text{(Equação 24)}$$

$$v = \frac{1}{\Phi}\left(-\frac{\lambda}{\beta}\right) \qquad \text{(Equação 25)}$$

$$v(z) = \lambda \frac{1}{\rho}\left[\frac{I\left(^{210}Pb_{xs}\right)_t - I\left(^{210}Pb_{xs}\right)_z}{^{210}Pb_{xs}(z)}\right] \qquad \text{(Equação 26)}$$

$$\ln\left(^{210}Pb_{xs}\right)_z = \ln\left(^{210}Pb_{xs}\right)_0 - z\left(\sqrt{\frac{\alpha}{d}} - \frac{v}{2d}\right) \qquad \text{(Equação 27)}$$

Em que:

v = taxa de sedimentação (em cm ano^{-1});

λ = constante de decaimento de ^{210}Pb (em ano^{-1});

b = coeficiente angular da regressão ln $^{210}Pb_{xs}$ versus z (em cm^{-1});

β = coeficiente angular da regressão ln $^{210}Pb_{xs}$ versus ζ (em cm^2 g^{-1});

ζ = profundidade-massa (em g cm^{-2});

v(z) = taxa de sedimentação para a profundidade z (em cm ano^{-1});

ρ = densidade da amostra de sedimento (em g cm^{-3}) [calculado de acordo com Ferreira et al. (2013)];

$I(^{210}Pb_{xs})_z$ = inventário de $^{210}Pb_{xs}$ do topo até a profundidade z do testemunho (em Bq cm^{-2});

$I(^{210}Pb_{xs})_t$ = inventário total de $^{210}Pb_{xs}$ do testemunho (em Bq cm^{-2});

$(^{210}Pb_{xs})_z$ = atividade de $^{210}Pb_{xs}$ na profundidade z (em Bq kg^{-1});

α = coeficiente de advecção de ^{210}Pb (em ano^{-1});

d = coeficiente de difusão de ^{210}Pb (em cm^2 ano^{-1}).

A atividade de ^{210}Pb não suportado ($^{210}Pb_{xs}$) é calculada pela diferença entre a atividade de ^{210}Pb total, obtida pela energia de 46,52 keV, e a atividade de ^{210}Pb suportado, que, por este estar em equilíbrio secular com os radionuclídeos da série do ^{238}U, é igual à de ^{226}Ra (LUBIS, 2006; NOLLER, 2000).

4.6 Tratamento estatístico dos dados

Para todos os cálculos matemáticos envolvidos, foram empregados os softwares Microsoft Excel versão 2013 da Microsoft com os suplementos “Análise de dados” para a realização dos estudos estatísticos dos dados e “Solver” para a resolução dos modelos matemáticos de taxa de sedimentação e o software Minitab versão 16 da Minitab Inc. para aplicação de testes estatísticos.

Como as Equações 14 (MMV) e 27 (ADE) não possuem solução analítica direta, elas foram resolvidas pelo método de diferenças finitas com o auxílio do pacote Solver. Este pacote permite, a partir da inserção dos dados dos perfis amostrados de ^{137}Cs e $^{210}Pb_{xs}$, determinar os perfis teóricos previstos pelos respectivos modelos e as curvas amostradas, assim calculando as variáveis essenciais dos modelos (v, D, A_0 e $T_{1/2}^{T}$).

O χ^2 (quiquadrado) (Equação 28) é um teste estatístico destinado a mensurar a diferença no nível de associação entre duas variáveis quantitativas. Assim, quanto menor o valor de χ^2, maior a associação entre as duas variáveis quantitativas. Neste caso, as duas variáveis quantitativas são os perfis teóricos (modelos) e amostrados (medidos espectrometricamente nas amostras).

$$\chi^2 = \left(\frac{1}{n-4}\right)\frac{\sum(o-e)^2}{\sigma_o^{\,2}} \qquad \text{(Equação 28)}$$

Em que:

n = número de amostras (neste caso, número de subamostras no testemunho);

o = valor observado (neste caso, atividade de ^{137}Cs ou $^{210}Pb_{xs}$ determinada por espectrometria γ, que é o perfil amostrado);
e = valor esperado (neste caso, atividade de ^{137}Cs ou $^{210}Pb_{xs}$ avaliada pelo MMV ou ADE, respectivamente, que é o perfil teórico);
σ_o^2 = quadrado do desvio padrão dos valores observados.

É justamente através da minimização do χ^2 que o pacote Solver gera o valor de taxa de sedimentação (v) para a coluna sedimentar amostrada. Há também a necessidade de, ao mesmo tempo em que o valor χ^2 é minimizado, que o valor n seja maximizado. Esta necessidade vem do fato de que, estatisticamente, muito dos valores das subamostras são pontos espúrios. Assim, a resolução das equações usa o maior número possível de subamostras e descarta as que, para o cálculo do χ^2, são consideradas espúrias por aumentar este valor χ^2.

A Figura 8 apresenta um esquema da sequência de operações desta metodologia de ajuste de curva, chamado neste trabalho, para facilitar a referência a este método, de Solver-χ^2-n.

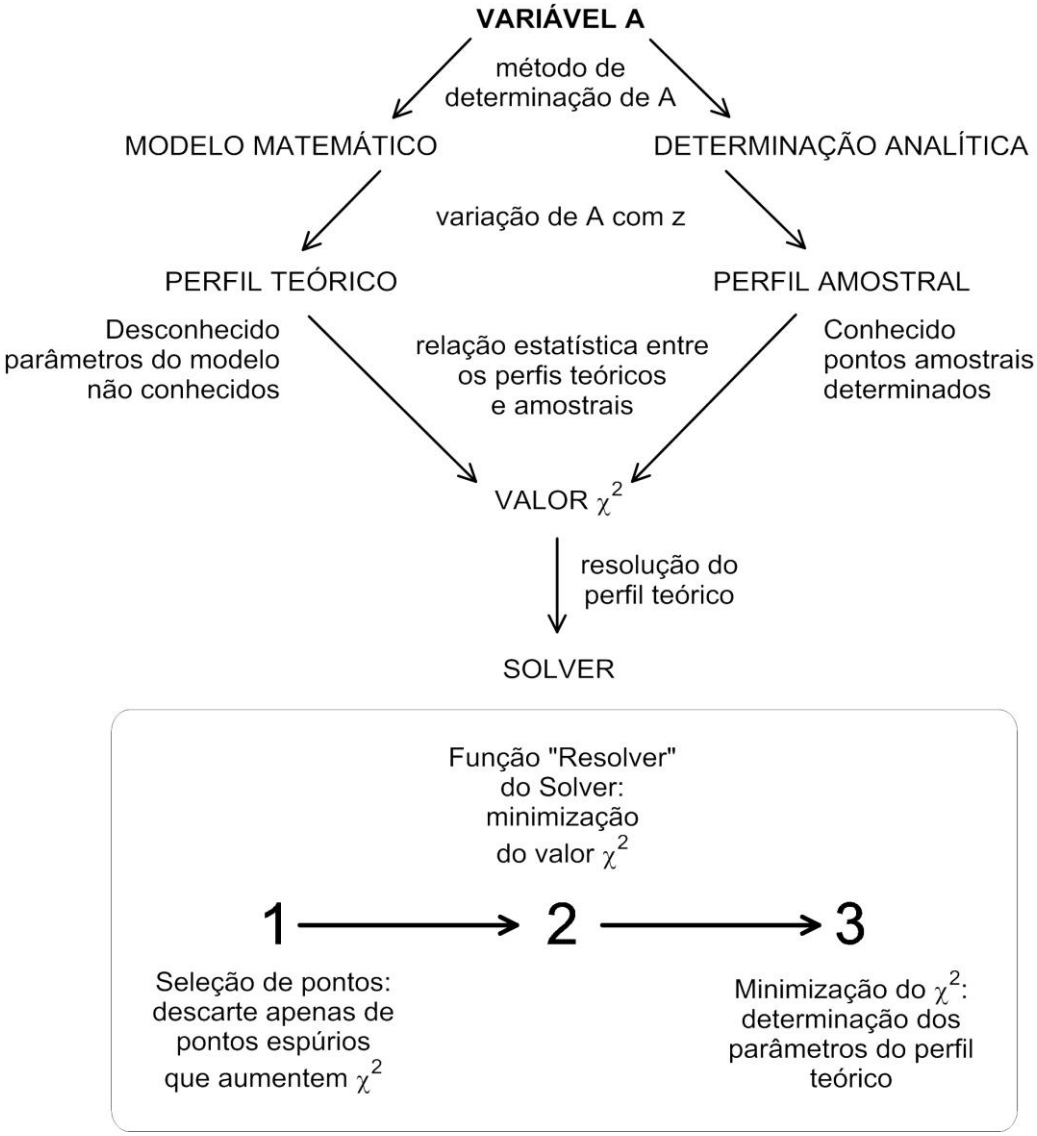

Figura 8. Método Solver-χ^2-n: Fluxograma da sequência de operações.

Para confirmar ainda mais a relação entre os perfis teóricos e amostrados, utilizou-se a correlação linear de Pearson (r) entre os dois perfis; quando r é estatisticamente significativo significa que há correlação linear entre os perfis, e que os valores determinados pelo modelo são confiáveis.

Deste mesmo modo, outros ajustes de curvas às outras equações apresentadas, neste caso os perfis verticais de porosidade e de ^{210}Pb total, também foram realizados seguindo este mesmo método Solver-χ^2-n. As Equações 29 e 30 tratam das curvas teóricas utilizadas para estas duas variáveis (porosidade e ^{210}Pb total, respectivamente).

$$\Phi(z) = \Phi_0 e^{-Bz} \qquad \text{(Equação 29)}$$

$$^{210}Pb_t(z) = {}^{210}Pb_{xs}(z) + {}^{210}Pb_s = {}^{210}Pb_0 e^{-Cz} + {}^{226}Ra \qquad \text{(Equação 30)}$$

Em que:

$\Phi(z)$ = perfil vertical de porosidade;

z = profundidade (em cm);

Φ_0 = porosidade em z = 0;

B = coeficiente de variação vertical de porosidade (em cm^{-1});

$^{210}Pb_t(z)$ = perfil vertical de ^{210}Pb total (em Bq kg^{-1});

$^{210}Pb_{xs}(z)$ = perfil vertical de ^{210}Pb não suportado (em Bq kg^{-1});

$^{210}Pb_s(z)$ = ^{210}Pb suportado (independe de z, pois $\frac{\partial\, ^{210}Pb_s}{\partial z} = 0$) (em Bq kg^{-1});

$^{210}Pb_0$ = ^{210}Pb total em z = 0 (em Bq kg^{-1});

C = coeficiente de variação vertical de $^{210}Pb_{xs}$ (em cm^{-1});

^{226}Ra = equivalente ao $^{210}Pb_s$ (em Bq kg^{-1}).

Além da estatística χ^2, foram usados também os testes de Anderson-Darling e Levene e a análise de variância (ANOVA) de duas vias, para validar os resultados do MMV. Para a apresentação gráfica dos dados, através de perfis verticais das variáveis e de mapas de distribuição espacial de taxas de sedimentação, foi usado o software Surfer versão 9 da Golden Software.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Porosidade e da profundidade-massa das amostras de sedimento

A. porosidade é uma variável que mede a quantidade de espaços intersticiais no sedimento. Ele é uma medida do grau de compactação dos sedimentos, já que quanto maior a compactação, menor a possibilidade de espaços entre os grãos e/ou menor o volume destes espaços, reduzindo assim a porosidade.

A Figura 9, a Figura 10 e a Figura 11 mostram os perfis verticais de porosidade nos testemunhos estudados conforme a Equação 29 com os pontos espúrios já removidos e a Tabela 2 apresenta a estatística dos ajustes das curvas teóricas, realizado pelo método Solver-χ^2-n.

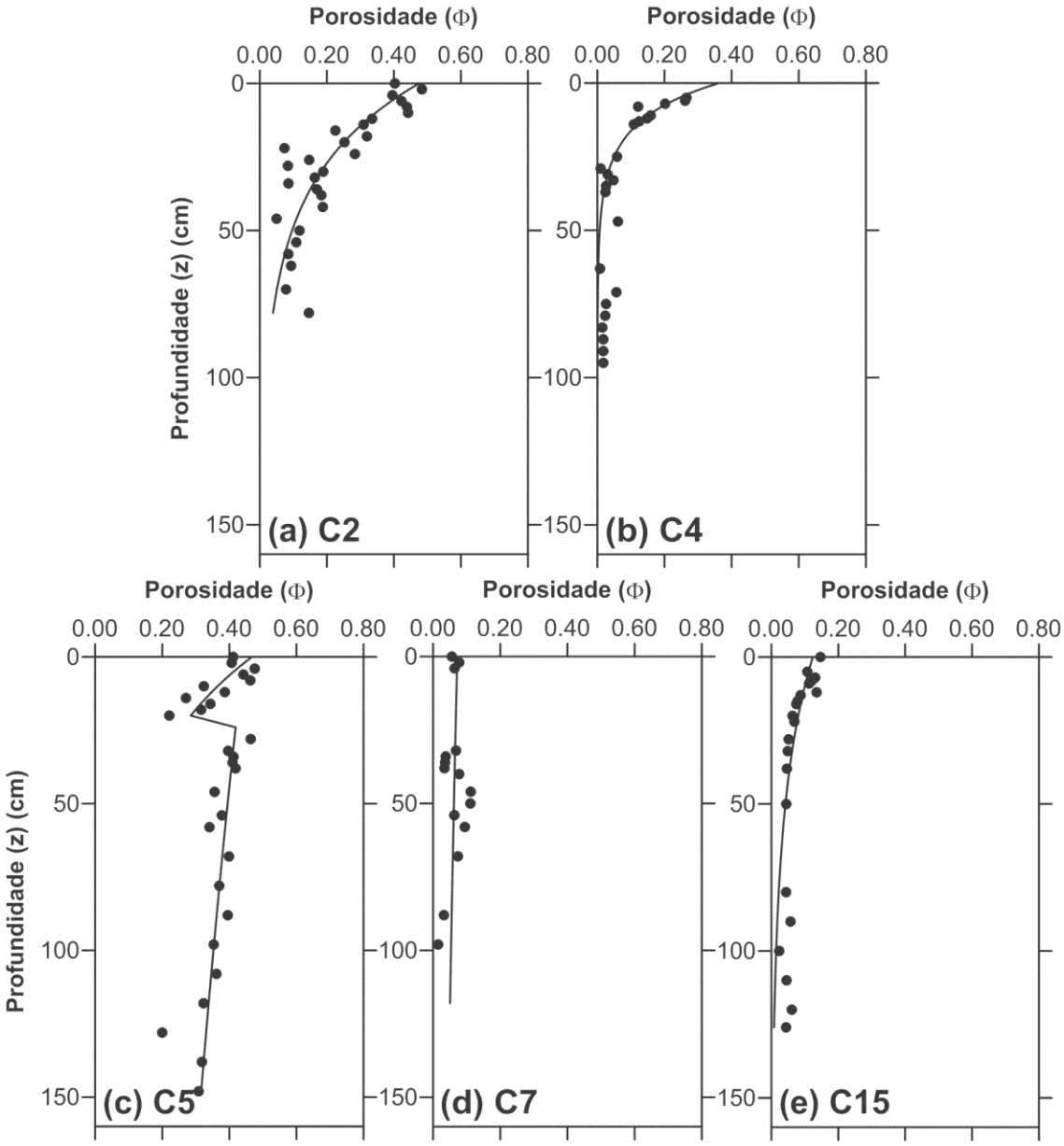

Figura 9. Perfis verticais de porosidade (Φ) dos testemunhos do Sistema Cananeia-Iguape. (a) C2, (b) C4, (c) C5, (d) C7 e (e) C15. Os pontos equivalem à curva amostrada, e a linha à curva teórica do método Solver-χ^2-n.

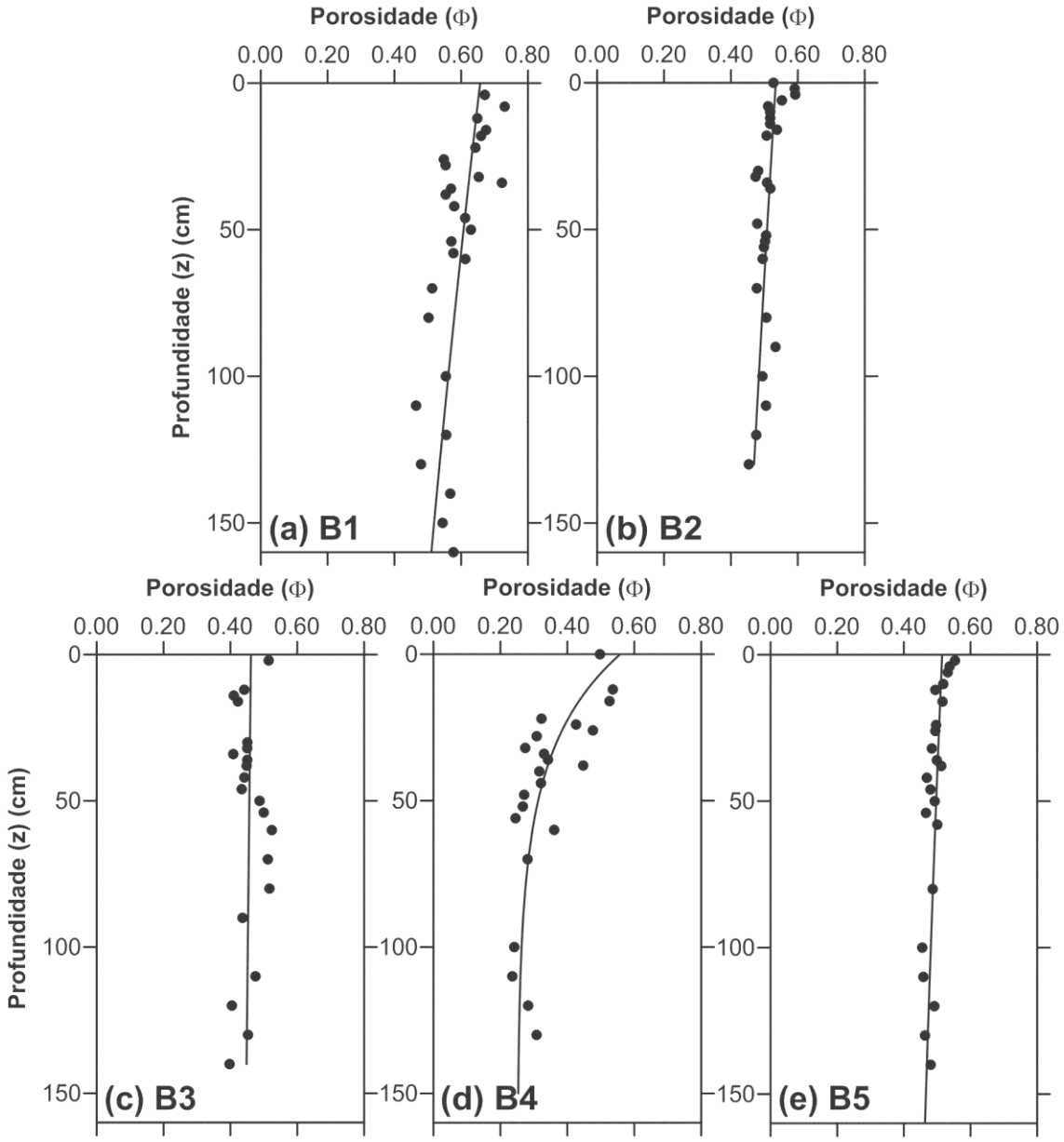

Figura 10. Perfis verticais de porosidade (Φ) dos testemunhos do Canal de Bertioga. (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 e (e) B5. Os pontos equivalem à curva amostrada, e a linha à curva teórica do método Solver-χ^2-n.

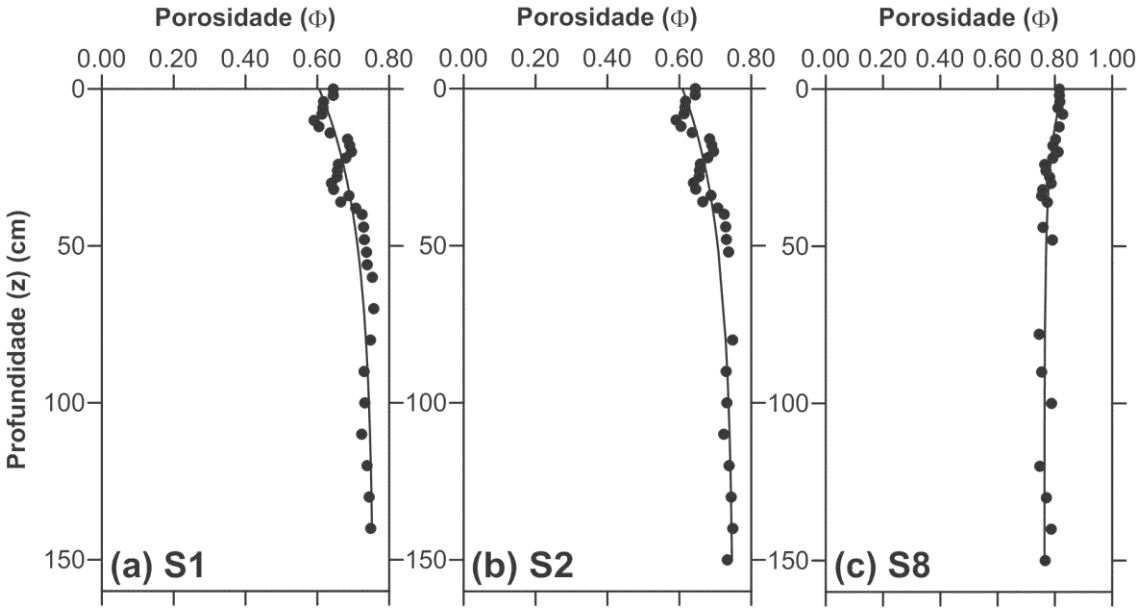

Figura 11. Perfis verticais de porosidade (Φ) dos testemunhos do Alto Estuário Santista. (a) S1, (b) S2 e (c) S8. Os pontos equivalem à curva amostrada, e a linha à curva teórica do método Solver-χ^2-n.

Tabela 2. Estatística χ^2 e de correlação linear de Pearson (α = 0,05) entre as curvas amostradas (da análise espectrométrica) e teóricas (proveniente do método Solver-χ^2-n) da porosidade para os testemunhos estudados.

Testemunho	χ^2	r	p[a]
C2	0,24	0,89	< 0,05
C4	0,13	0,95	< 0,05
C5	0,59	0,76	< 0,05
C7	1,22	0,21	0,46
C15	0,49	0,80	< 0,05
B1	0,36	0,65	< 0,05
B2	0,72	0,60	< 0,05
B3	1,17	0,10	0,68
B4	0,46	0,78	< 0,05
B5	0,68	0,65	< 0,05
S1	0,28	0,86	< 0,05
S2	0,28	0,86	< 0,05
S8	0,42	0,80	< 0,05

[a] Valor p correspondente à correlação linear de Pearson. Valores de p inferiores a α indicam correlação estatisticamente significativa entre as variáveis.

Com base na Figura 9, na Figura 10 e na Figura 11, pode-se observar que os testemunhos apresentaram o comportamento vertical esperado para a variável porosidade, que é a diminuição da porosidade com a profundidade.

Este efeito dá-se pela maior compactação com a profundidade na coluna sedimentar ocasionada pelo maior peso exercido sobre a coluna.

Este efeito é negativamente exponencial (SHUKLA, 1996), e foi justamente um ajuste deste tipo o realizado para a construção das curvas teóricas pelo método Solver-χ^2-n (Equação 29). Os dados estatísticos da Tabela 2 mostraram que os ajustes teóricos às curvas amostradas são estatisticamente significativos em um nível de confiança de 95%. Além disso, algumas peculiaridades também puderam ser observadas nas curvas:

- Há grande variação do intervalo de variação da porosidade entre os sistemas costeiros estudados, dado que cada um tem suas propriedades deposicionais e sedimentos de composições diferenciadas.
- Os testemunhos C7, B3, B4 e B5 possuem uma menor quantidade apresentada de pontos na curva amostrada. Esta perda de pontos ocorreu por remoção de pontos espúrios após o método Solver-χ^2-n. Estes pontos espúrios indicam uma perturbação ou mistura das camadas sedimentares nestas colunas durante a coleta ou durante seu seccionamento, ou mesmo devido a causas naturais durante a deposição destas camadas sedimentares.
- Uma aproximação mais linear da curva (observada, por exemplo, nos testemunhos C7 e B3) indica menores quantidades de água intersticial no topo dos testemunhos. Em contrapartida, uma aproximação mais claramente exponencial (observada, por exemplo, em C2 e B4) é um indício de teores mais elevados de água no topo dos testemunhos, na região mais próxima à superfície.
- Os testemunhos S1 e S2 apresentaram um comportamento vertical para a porosidade inverso ao esperado, ou seja, um aumento da porosidade com o aumento da profundidade.
- O testemunho C5 apresentou uma quebra no seu perfil vertical de porosidade. Isso pode se deve possivelmente a uma deposição diferenciada entre a parte mais superficial e a mais profunda ou uma distinção entre períodos de deposição de sedimentos de diferentes rochas-fonte.

- Os testemunhos C7 e B3 foram os únicos a não apresentar correlação estatisticamente significativa ($\alpha = 0,05$) para o ajuste teórico. Isso pode ser devido ao já discutido nestes tópicos anteriores (grande perturbação da curva no que diz respeito à porosidade, principalmente).

A partir dos dados e dos ajustes teóricos da porosidade, a profundidade-massa das camadas sedimentares dos testemunhos pode ser calculada segundo a Equação 5. A profundidade-massa, em termos práticos, é uma variável que representa a profundidade que uma determinada camada sedimentar teria se o efeito da porosidade fosse removido.

Tendo em vista que a relação entre porosidade e profundidade é exponencial, a transformação da profundidade em profundidade-massa é uma forma de linearizar este efeito. Assim, interpretações incorretas da variação da sedimentação com a profundidade (e, consequentemente, com o tempo) por efeitos de compactação são evitadas.

Sua determinação é indispensável para a aplicação dos modelos de cálculos de taxa de sedimentação que utilizam o comportamento vertical na água intersticial (caso do MMV e do ADE), pois ζ é uma medida do grau de compactação e, consequentemente, da quantidade de água intersticial disponível no sedimento para que a difusão dos radionuclídeos ocorra. A relação gráfica entre a profundidade real (z) e a profundidade-massa (ζ) para os testemunhos estudados estão exibidas na Figura 12, na Figura 13 e na Figura 14.

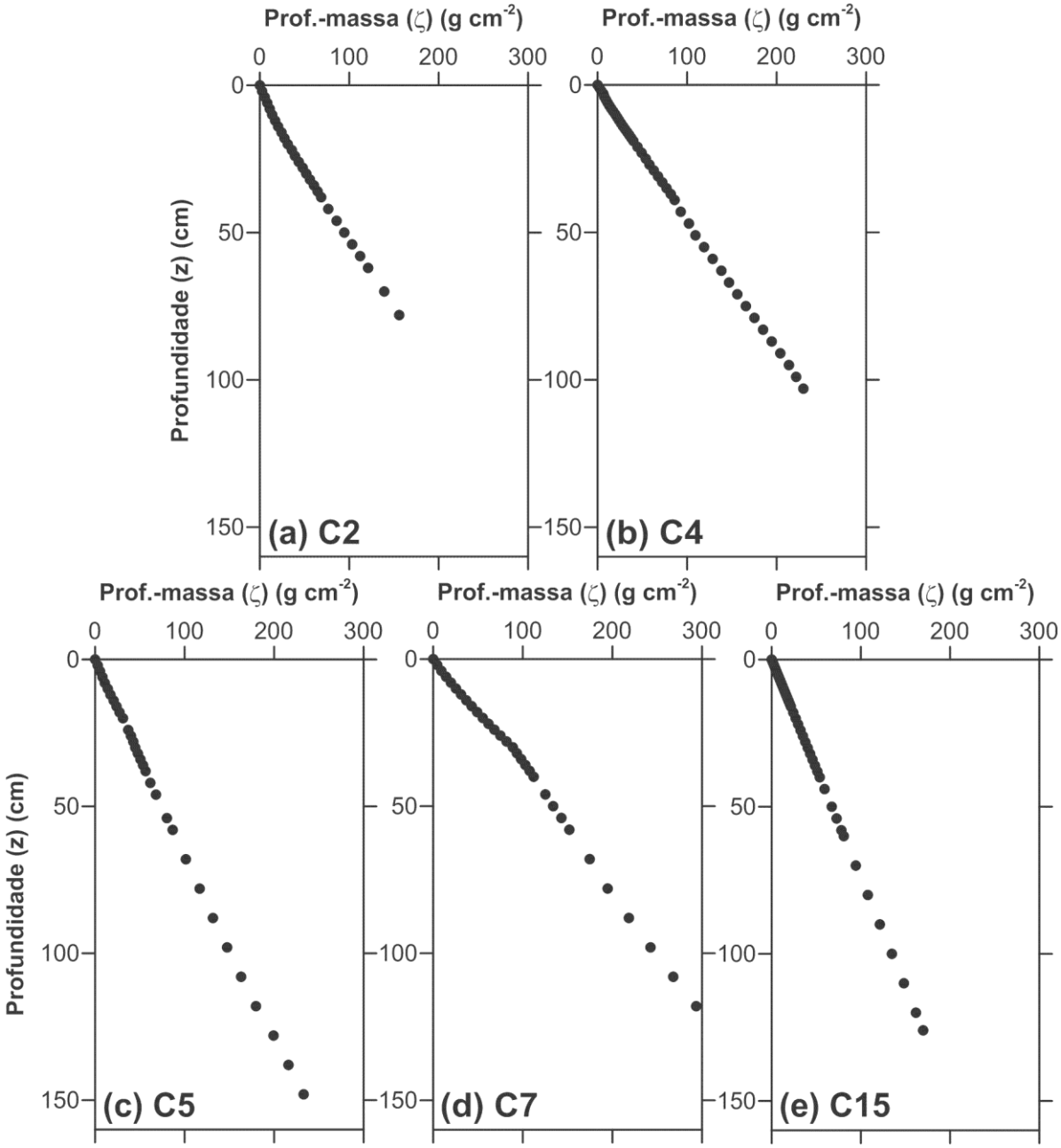

Figura 12. Relação entre profundidade (z) (cm) e profundidade-massa (ζ) (g cm^{-2}) nos testemunhos do Sistema Cananeia-Iguape. (a) C2, (b) C4, (c) C5, (d) C7 e (e) C15.

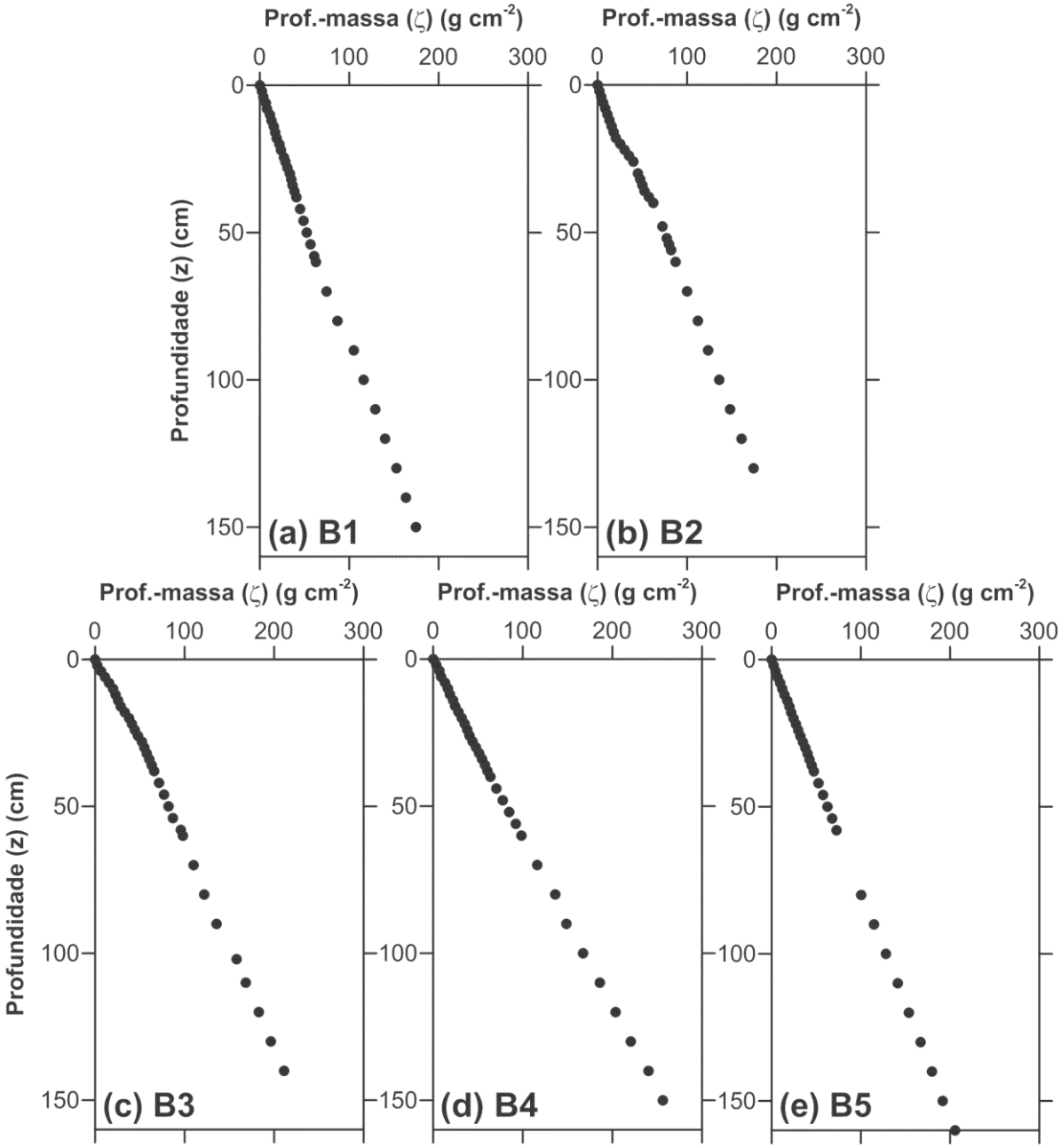

Figura 13. Relação entre profundidade (z) (cm) e profundidade-massa (ζ) (g cm^{-2}) nos testemunhos do Canal de Bertioga. (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 e (e) B5.

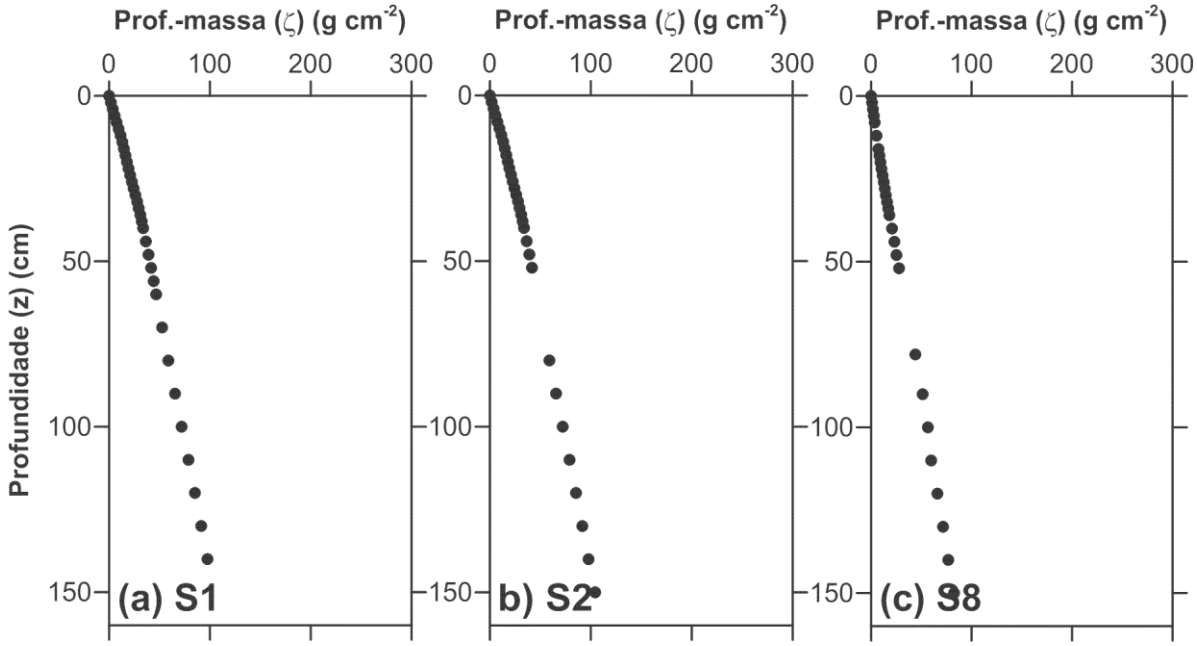

Figura 14. Relação entre profundidade (z) (cm) e profundidade-massa (ζ) (g cm^{-2}) nos testemunhos do Alto Estuário Santista. (a) S1, (b) S2 e (c) S8.

5.2 Controle de qualidade da análise espectrométrica

O controle analítico, conforme explicado anteriormente, envolveu a determinação da eficiência de contagem dos espectrômetros, a avaliação da atividade mínima detectável (AMD) e o controle estatístico das análises. A Tabela 3 apresenta os valores de eficiência de contagem para os dois detectores γ utilizados nas análises.

Tabela 3. Eficiência de contagem (ε) (em %) para as energias de emissão γ utilizadas em cada um dos detectores empregados nas análises das amostras de sedimento.

Nuclídeo	Energia de emissão γ (keV)	Eficiência de contagem (ε) (%)[a]	
		25190P	50P
^{210}Pb	46,52	1,98 ± 0,15	3,99 ± 0,36
^{226}Ra	609,31	0,64 ± 0,11	1,76 ± 0,20
^{137}Cs	661,67	2,55 ± 0,23	3,39 ± 0,35

[a] Valores no formato média ± erro de determinação.

As eficiências de contagem são razoáveis para os padrões de espectrometria γ de alta resolução com detectores de Ge hiperpuro (GILMORE, 2008) e, como esperado, as eficiências do detector 50P (que tem eficiência de contagem teorizada em 50% da de um detector γ de NaI) tendem a ser, no

mínimo, duas vezes mais altas que as do 25190P (com eficiência de contagem teorizada em 25% da de um detector γ de NaI).

A Tabela 4 apresenta os valores de AMD para cada um dos elementos analisados. Todos os valores de atividade apresentados ao longo do trabalho estão acima das AMDs calculadas.

Tabela 4. Atividades mínimas detectáveis (AMD) (em Bq kg^{-1}) para os nuclídeos analisados nas amostras de sedimento.

Nuclídeo	AMD (Bq kg^{-1})
^{210}Pb	1,47
^{226}Ra	5,25
^{137}Cs	0,28

Completando o controle de qualidade da análise espectrométrica, Tabela 5 apresenta o controle estatístico da qualidade do método. Pelos dados contidos nela, pode-se afirmar que o método empregado neste trabalho apresentou alta precisão (DPR < 10%) e alta exatidão (ER < 10%) (EPA, 2001) para todos os nuclídeos de interesse.

Tabela 5. Análise das atividades de ^{210}Pb, ^{226}Ra e ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}) nos materiais de referência certificados. Controle estatístico de qualidade do método analítico.

Nuclídeo	Material de referência	Atividade corrigida[a] certificada média (Bq kg^{-1})	Atividade medida (Bq kg^{-1})[b]	Precisão (DPR) (%)	Exatidão (ER) (%)
^{210}Pb	IAEA-326	38,40	39,79 ± 1,22 (n = 3)	3,07	3,62
	IAEA-327	42,36	43,14 ± 1,33 (n = 3)	3,08	1,84
	IAEA-385	25,07	25,16 ± 1,23 (n = 3)	4,89	0,36
^{226}Ra	IAEA-326	32,45	30,55 ± 1,50 (n = 3)	4,91	5,86
	IAEA-327	33,95	32,92 ± 1,54 (n = 3)	4,68	3,03
	IAEA-385	22,59	20,96 ± 1,52 (n = 3)	7,25	7,22
^{137}Cs	IAEA-326	[c]	[c]	[c]	[c]
	IAEA-327	19,56	19,34 ± 1,11 (n = 3)	5,74	1,12
	IAEA-385	26,09	26,66 ± 1,03 (n = 3)	3,86	2,18

[a] Corrigida pela Equação 1 devido ao decaimento dos radionuclídeos nos materiais de referência desde a data de certificação até o momento da análise.
[b] Valores de atividade no formato média ± desvio padrão da determinação.
[c] Não é material de referência certificado para ^{137}Cs.

5.3 Atividades de ^{137}Cs, ^{210}Pb e ^{226}Ra nas amostras de sedimentos

Após a apresentação do método de análise radioativa e do controle de qualidade do mesmo, foi possível, com sucesso, a determinação das atividades dos três nuclídeos de interesse em todas as amostras de sedimento de todos os testemunhos. Os fatores de autoabsorção F para a determinação de ^{210}Pb variaram entre 100% e 125%. Em relação aos erros de determinação das atividades pelo método, os erros variaram entre 6 e 9% para ^{137}Cs, entre 3 e 10% para ^{210}Pb e entre 3 e 8% para ^{226}Ra para o conjunto de subamostras analisados dos 13 testemunhos.

Para evitar a apresentação desnecessária de todos os valores no corpo de texto deste trabalho, optou-se por apresentar os dados na forma de perfis verticais gráficos das variáveis envolvidas, sendo incluída no final deste documento, no formato de apêndices, uma compilação dos dados de um testemunho de cada um dos sistemas costeiros estudados (Apêndices 1 e 2).

A Tabela 6 apresenta os valores do intervalo de variação (intervalo de valor mínimo e máximo) para as atividades. No caso da estatística descritiva dos resultados deste trabalho, foi escolhido não apresentar valores de média, mediana e desvio padrão, pois estes são valores calculados com base em um conjunto de amostras. E, neste trabalho, temos um conjunto de subamostras (camadas sedimentares) seccionadas de uma amostra (testemunho).

Assim, a apresentação de valores de média, mediana e desvio padrão para estes conjuntos de subamostras não seria condizente com a realidade de conjunto amostral do trabalho, assim apenas prejudicando seu estudo e removendo o foco do ponto mais importante: os modelos sedimentares.

Tabela 6. Intervalo de variação das atividades de ^{137}Cs, ^{210}Pb e ^{226}Ra (em Bq kg^{-1}) nas amostras de sedimentos.

Nuclídeo	Testemunho	Amplitude das atividades (Bq kg^{-1})
^{137}Cs	C2	0,32 - 3,00
	C4	0,47 - 2,62
	C5	0,34 - 3,63
	C7	1,18 - 2,26
	C15	0,51 - 3,36
	B1	0,48 - 3,43
	B2	0,57 - 2,61
	B3	1,21 - 2,48
	B4	0,46 - 3,36
	B5	1,11 - 3,65
	S1	1,10 - 4,91
	S2	1,42 - 3,99
	S8	1,47 - 5,46
^{210}Pb	C2	18,58 - 119,63
	C4	24,96 - 124,56
	C5	21,98 - 110,12
	C7	15,88 - 58,99
	C15	21,82 - 87,21
	B1	29,43 - 66,67
	B2	17,89 - 65,16
	B3	13,71 - 64,11
	B4	29,56 - 61,63
	B5	28,16 - 60,05
	S1	30,50 - 65,60
	S2	27,10 - 61,99
	S8	26,77 - 70,54
^{226}Ra	C2	5,34 - 38,56
	C4	13,68 - 56,85
	C5	14,47 - 62,81
	C7	10,36 - 25,75
	C15	5,29 - 41,00
	B1	15,48 - 51,42
	B2	4,70 - 36,42
	B3	24,10 - 48,93
	B4	16,64 - 47,52
	B5	18,46 - 48,90
	S1	14,06 - 38,92
	S2	19,34 - 37,68
	S8	36,60 - 58,41

A partir dos valores apresentados na Tabela 6, percebeu-se que as atividades de ^{210}Pb e ^{226}Ra são mais elevadas nos testemunhos de Cananeia-

Iguape e as de ^{137}Cs no Alto Estuário Santista. A maior presença de ^{210}Pb e ^{226}Ra, radionuclídeos da série do ^{238}U (Figura 1), no Sistema Cananeia-Iguape pode estar associada aos registrados elevados valores de matéria orgânica e de sedimentos finos na região (MAHIQUES et al., 2009; TRAMONTE, 2013).

Comparando os valores de ^{137}Cs obtidos neste trabalho, observou-se que os valores são consistentes com os encontrados na literatura para outras regiões costeiras e marinhas do Brasil e do mundo cuja origem do ^{137}Cs é apenas do *fallout* global de testes nucleares pretéritos. Regiões afetadas, por exemplo, pelo acidente de Chernobyl em 1986, como os Mares da Irlanda, Báltico, da China e Ártico, apresentam atividades várias ordens de grandeza mais elevadas (Tabela 7).

Tabela 7. Comparação do intervalo da atividade de ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}) obtido neste estudo com outras regiões costeiras e marinhas no Brasil e no mundo.

Região	Trabalho	^{137}Cs (Bq kg^{-1})
Sistema Estuarino de Cananeia-Iguape (Brasil)	Este trabalho	0,32 - 3,63
Sistema Estuarino de Santos-São Vicente (Brasil)	Este trabalho	0,46 - 5,46
Sistema Estuarino de Santos-São Vicente (Brasil)	Fukumoto (2007)	0,0 - 2,0
Baía de Guajará (Brasil)	Neves et al. (2014)	0,48 - 4,42
Margem Continental Sudeste do Brasil	Figueira et al. (2006)	0,30 - 1,79
Baía do Almirantado (Antártica)	Ferreira et al. (2013)	0,84 - 7,09
Estuário do Rio Tamar (Inglaterra)	Clifton et al. (1995)	1 - 2900
Mar da Irlanda (Europa)	Jones et al. (1999)	13 - 4417
Mar Báltico (Europa)	Zaborska et al. (2014)	0 - 400
Mar da China (Ásia)	Su & Huh (2002)	2,4 - 14,4
Mar de Azov (Ásia)	Matishov et al. (2002)	1 - 100
Mar Ártico (Ásia)	Baskaran et al. (1996)	0 - 71,4

5.4 Modelo de migração vertical de ^{137}Cs

O modelo de migração vertical de ^{137}Cs é o principal produto deste estudo. Ele foi resolvido com base na formulação matemática previamente apresentada com o auxílio do método Solver-χ^2-n. A Figura 15, a Figura 16 e a Figura 17 apresentam os perfis verticais amostrais e teóricos (calculados pelo MMV) para todos os testemunhos, a Tabela 8 apresenta a estatística de correlação linear de Pearson e a Tabela 9 contém os coeficientes da resolução do MMV.

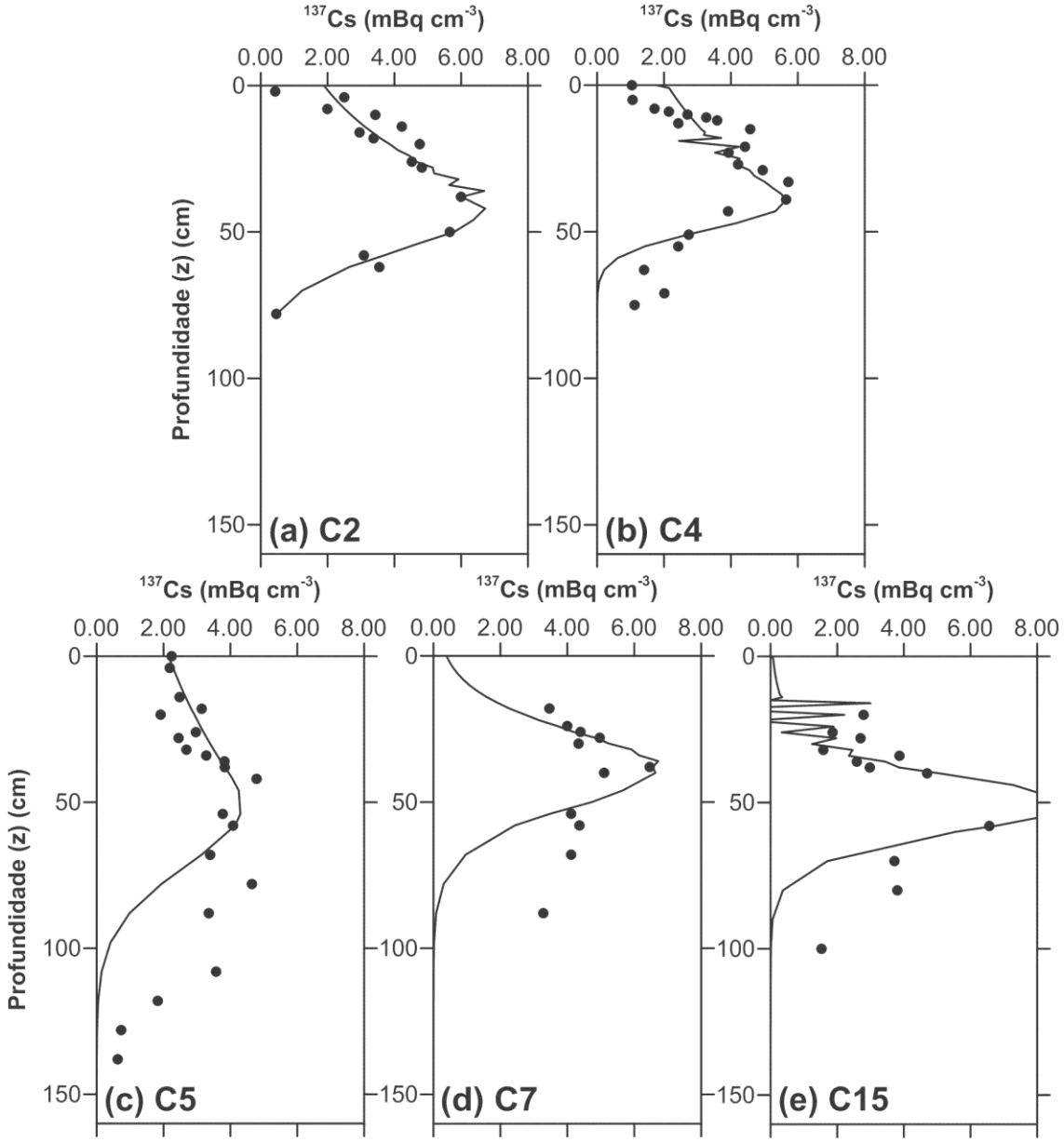

Figura 15. Perfis verticais de atividade de ^{137}Cs (em mBq cm^{-3}) e MMV dos testemunhos do Sistema Cananeia-Iguape. (a) C2, (b) C4, (c) C5, (d) C7 e (e) C15. Os pontos equivalem à curva amostrada, e a linha à curva teórica do método Solver-χ^2-n.

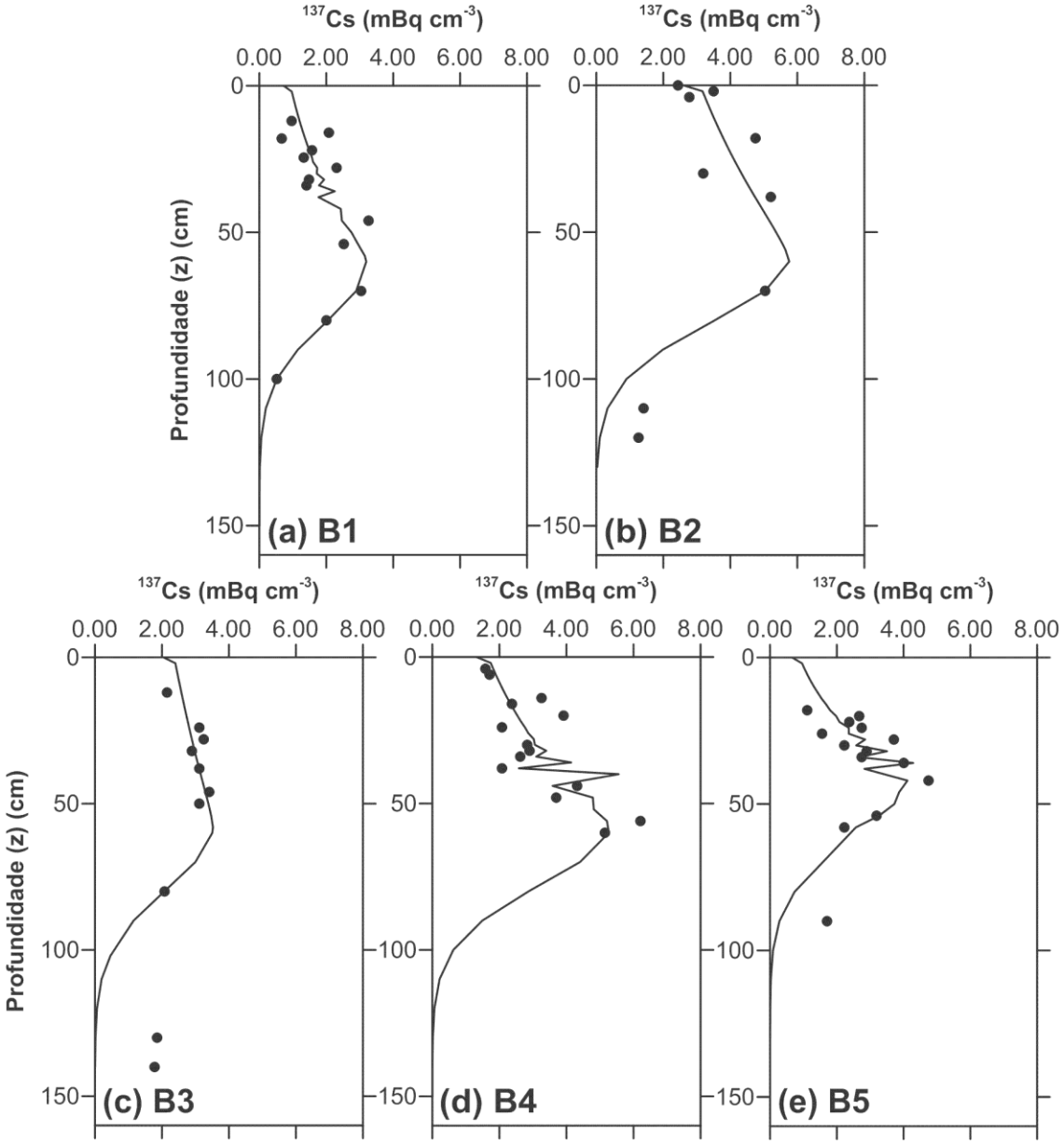

Figura 16. Perfis verticais de atividade de ^{137}Cs (em mBq cm^{-3}) e MMV dos testemunhos do Canal de Bertioga. (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 e (e) B5. Os pontos equivalem à curva amostrada, e a linha à curva teórica do método Solver-χ^2-n.

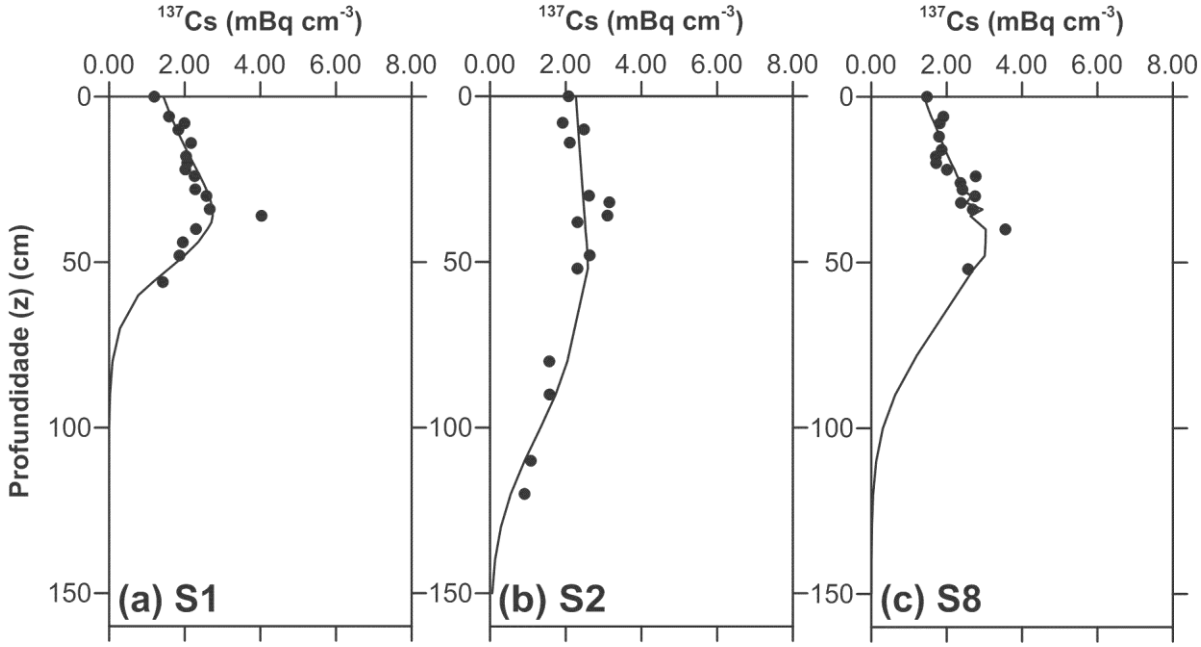

Figura 17. Perfis verticais de atividade de ^{137}Cs (em mBq cm^{-3}) e MMV dos testemunhos do Sistema Santos-São Vicente. (a) S1, (b) S2 e (c) S8. Os pontos equivalem à curva amostrada, e a linha à curva teórica do método Solver-χ^2-n.

Tabela 8. Estatística χ^2 e de correlação linear de Pearson (α = 0,05) entre as curvas amostradas (da análise espectrométrica) e teóricas (proveniente do método Solver-χ^2-n) da atividade de ^{137}Cs para os testemunhos estudados.

Testemunho	χ^2	r	p[a]
C2	0,23	0,90	< 0,05
C4	0,46	0,84	< 0,05
C5	0,24	0,60	< 0,05
C7	5,53	0,80	< 0,05
C15	1,58	0,73	< 0,05
B1	0,42	0,83	< 0,05
B2	0,72	0,90	< 0,05
B3	0,49	0,86	< 0,05
B4	0,39	0,84	< 0,05
B5	0,59	0,78	< 0,05
S1	0,58	0,77	< 0,05
S2	0,37	0,85	< 0,05
S8	0,30	0,87	< 0,05

[a] Valor p correspondente à correlação linear de Pearson. Valores de p inferiores a α indicam correlação estatisticamente significativa entre as variáveis.

Tabela 9. Coeficientes do modelo de migração vertical de ^{137}Cs para os testemunhos estudados.

Testemunho	Coeficientes[a]			
	v (cm a^{-1})	D (cm^2 a^{-1})	A_0 (mBq cm^{-3})	$T^T_{1/2}$ (a)
C2	0,84 ± 0,04	0,77 ± 0,03	33,27 ± 1,44	10,40 ± 0,45
C4	1,11 ± 0,02	0,02 ± 0,00	62,07 ± 1,94	13,01 ± 0,22
C5	0,91 ± 0,05	0,44 ± 0,02	16,99 ± 0,85	16,99 ± 0,85
C7	1,00 ± 0,03	1,35 ± 0,04	20,73 ± 0,36	6,14 ± 0,19
C15	1,28 ± 0,03	0,00 ± 0,00	68,55 ± 1,44	4,37 ± 0,09
B1	0,80 ± 0,07	0,29 ± 0,02	13,73 ± 1,16	11,06 ± 0,93
B2	0,81 ± 0,03	0,00 ± 0,00	20,40 ± 0,82	15,82 ± 0,64
B3	1,02 ± 0,06	0,24 ± 0,01	11,42 ± 0,68	18,94 ± 1,13
B4	1,73 ± 0,09	0,39 ± 0,02	22,03 ± 1,20	11,55 ± 0,63
B5	0,89 ± 0,06	0,75 ± 0,05	20,99 ± 1,32	9,41 ± 0,59
S1	1,01 ± 0,10	0,75 ± 0,07	12,77 ± 1,28	15,23 ± 1,53
S2	0,90 ± 0,09	0,23 ± 0,02	8,87 ± 0,92	24,41 ± 2,52
S8	0,82 ± 0,06	0,85 ± 0,13	14,97 ± 2,23	14,05 ± 2,09

[a] Valores no formato valor ± erro de determinação.

Pode-se observar nas Figuras 15, 16 e 17 que os ajustes propostos pelo MMV estão bastante próximos dos valores amostrados, determinados pela técnica espectrométrica. Todos os perfis verticais de ^{137}Cs apresentaram o comportamento esperado, que é uma curva com um ponto de máximo, referente ao *fallout* global do ano de 1963.

As curvas teóricas não apenas são visualmente similares às amostradas, como também todas apresentaram entre si correlação estatisticamente significativa (α = 0,05), conforme a Tabela 8. Em primeira instância, estas observações demonstram que o MMV reproduziu com sucesso os perfis verticais de ^{137}Cs amostrados. Assim, com base nesta similaridade, pode-se afirmar que ele resume os principais fenômenos responsáveis pelo comportamento químico deste nuclídeo na coluna sedimentar: sua difusão intersticial e a sua convecção vertical nos sedimentos através da água intersticial.

Com relação aos valores apresentados na Tabela 9, que são os coeficientes das curvas do MMV, os seguintes pontos podem ser observados:

- A taxa de sedimentação (v) apresentou valores na mesma escala de grandeza de outros sistemas costeiros no Brasil, como a Baía de Guajará

(PA) (0,53 - 1,02 cm a^{-1}, NEVES et al., 2013), a Baía de Guaratuba (PR) (0,52 - 0,61 cm a^{-1}, SANDERS et al., 2006) e a Baía de Sepetiba (RJ) (0,42 cm a^{-1}, GOMES et al., 2009).

- Os valores de D variaram bastante entre os testemunhos da mesma área de estudo e entre as áreas de estudo. Os encontrados para estes sistemas estão próximos ao da literatura (0,04 - 0,42 cm^2 a^{-1}, FERREIRA et al., 2013; 0,05 - 0,73 cm^2 a^{-1}, LIGERO et al., 2005; 0,06 - 0,64 cm^2 a^{-1}, LIGERO et al., 2010). Os valores, na escala de 10^{-2} a 1 cm^2 a^{-1}, mostram que a migração vertical de ^{137}Cs devido a sua difusão é realmente não desprezível, principalmente quando comparado com, por exemplo, a difusão vertical média de ^{210}Pb (escala de 10^{-5} cm^2 a^{-1}) (SHUKLA, 1996). Isso se deve ao fato de Cs ser um elemento alcalino, caracterizado por ser bastante reativo e solúvel em água, semelhante a K e Rb.
- O coeficiente A_0 trata do valor teórico que determina qual a concentração inicial de ^{137}Cs nos sedimentos se assumido que todo ^{137}Cs entrou no sistema em 1963, o que é uma aproximação prática, pois é este o ano do máximo do *fallout* global deste nuclídeo, conforme já discutido anteriormente. Os valores são bastante semelhantes entre os testemunhos e as áreas de estudo, com exceção dos testemunhos C4 (62,07 mBq cm^{-3}) e C15 (68,55 mBq cm^{-3}), que apresentaram valores mais elevados que a média dos outros três testemunhos da área de Cananeia-Iguape (23,66 mBq cm^{-3}). E são justamente estes os testemunhos mais próximos da foz do Canal do Valo Grande, que é uma conhecida fonte de sedimentos finos para o sistema estuarino (MAHIQUES et al., 2009). Os sedimentos finos, em geral, possuem nível de concentração de elementos metálicos mais elevados que os grossos, e isso poderia ser um fator causador dos níveis mais altos de ^{137}Cs observados nesta área do sistema estuarino.
- Em relação à $T_{1/2}^{T}$, seus valores variaram bastante entre os testemunhos similarmente a D. O ponto principal deste coeficiente é que ele quantifica a diferença na meia-vida de ^{137}Cs (cerca de 30 anos) causada pelo seu tempo de residência na coluna de água anteriormente a sua deposição. Quando $T_{1/2}^{T}$ é menor que $T_{1/2}$, isso mostra que o nuclídeo permaneceu um tempo não negligenciável na coluna de água (FERREIRA et al., 2013). Isso

conferiu com o esperado para este nuclídeo, que tende a permanecer em solução.

- Observou-se também a presença de diversos picos secundários nos perfis verticais de ^{137}Cs teóricos (nos testemunhos C4, C15, B4 e B5, principalmente). A presença destes picos secundários pode estar associada a flutuações matemáticas derivadas do cálculo do MMV ou podem estar relacionadas com a difusão de ^{137}Cs na água intersticial (fenômenos este parametrizado como D).

Um ponto a ser ressaltado é a limitação temporal do cálculo de taxas de sedimentação por este método. Como ^{137}Cs é um radionuclídeo antropogênico, sua existência em matrizes ambientais está limitada à sua liberação por atividades humanas. Assim, no caso de ^{137}Cs, as taxas de sedimentação determinadas pelo MMV são válidas apenas desde 1963, que é a premissa do modelo de que todo o ^{137}Cs liberado provém deste ano.

5.5 Modelos de sedimentação com ^{210}Pb

Apesar do bom embasamento teórico explicado no tópico de materiais e métodos deste trabalho e da validade dos parâmetros encontrados pelo MMV ao serem comparados com dados da literatura, a melhor forma de validar os seus resultados de taxa de sedimentação é através da comparação dos valores de taxa de sedimentação produzidos por outros modelos cujas validades científicas e prática já foram verificadas. Assim, optou-se por utilizar modelos de $^{210}Pb_{xs}$ nos mesmos testemunhos que tiveram suas taxas de sedimentação determinadas pelo MMV.

O princípio dos modelos de $^{210}Pb_{xs}$ é universal para todos e é o decaimento vertical exponencial desta variável com um fator de tempo conhecido (a meia-vida do ^{210}Pb), que torna possível a determinação de taxas de sedimentação em sistemas costeiros, conforme já discutido anteriormente em detalhes.

A Figura 18, a Figura 19 e a Figura 20 apresentam os perfis verticais de ^{210}Pb e as curvas teóricas calculadas pela Equação 30 com o método

Solver-χ^2-n, e a Tabela 8 apresenta a estatística de correlação linear de Pearson deste ajuste teórico.

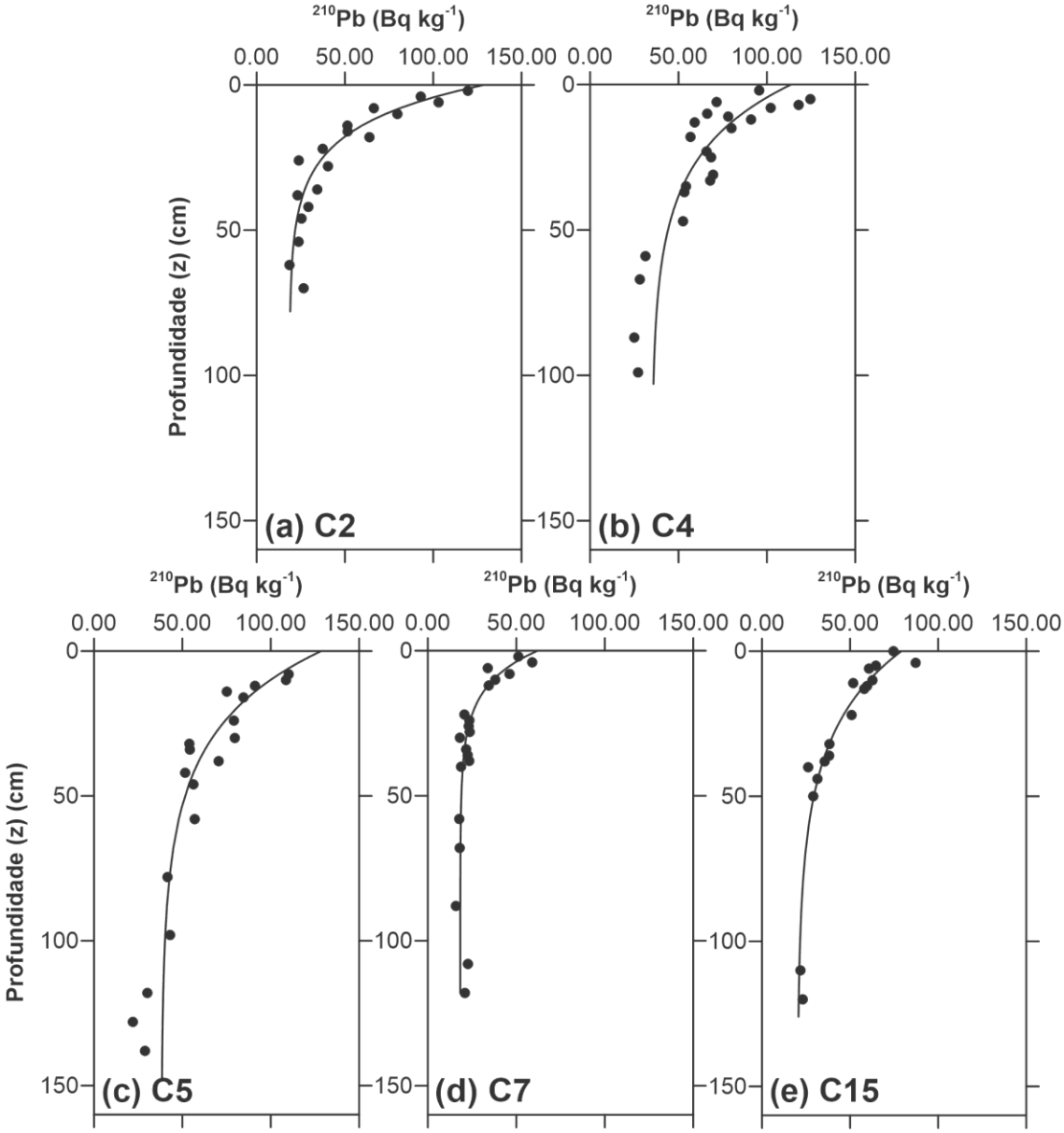

Figura 18. Perfis verticais de atividade de ^{210}Pb (em Bq kg^{-1}) dos testemunhos do Sistema Cananeia-Iguape. (a) C2, (b) C4, (c) C5, (d) C7 e (e) C15. Os pontos equivalem à curva amostrada, e a linha à curva teórica do método Solver-χ^2-n.

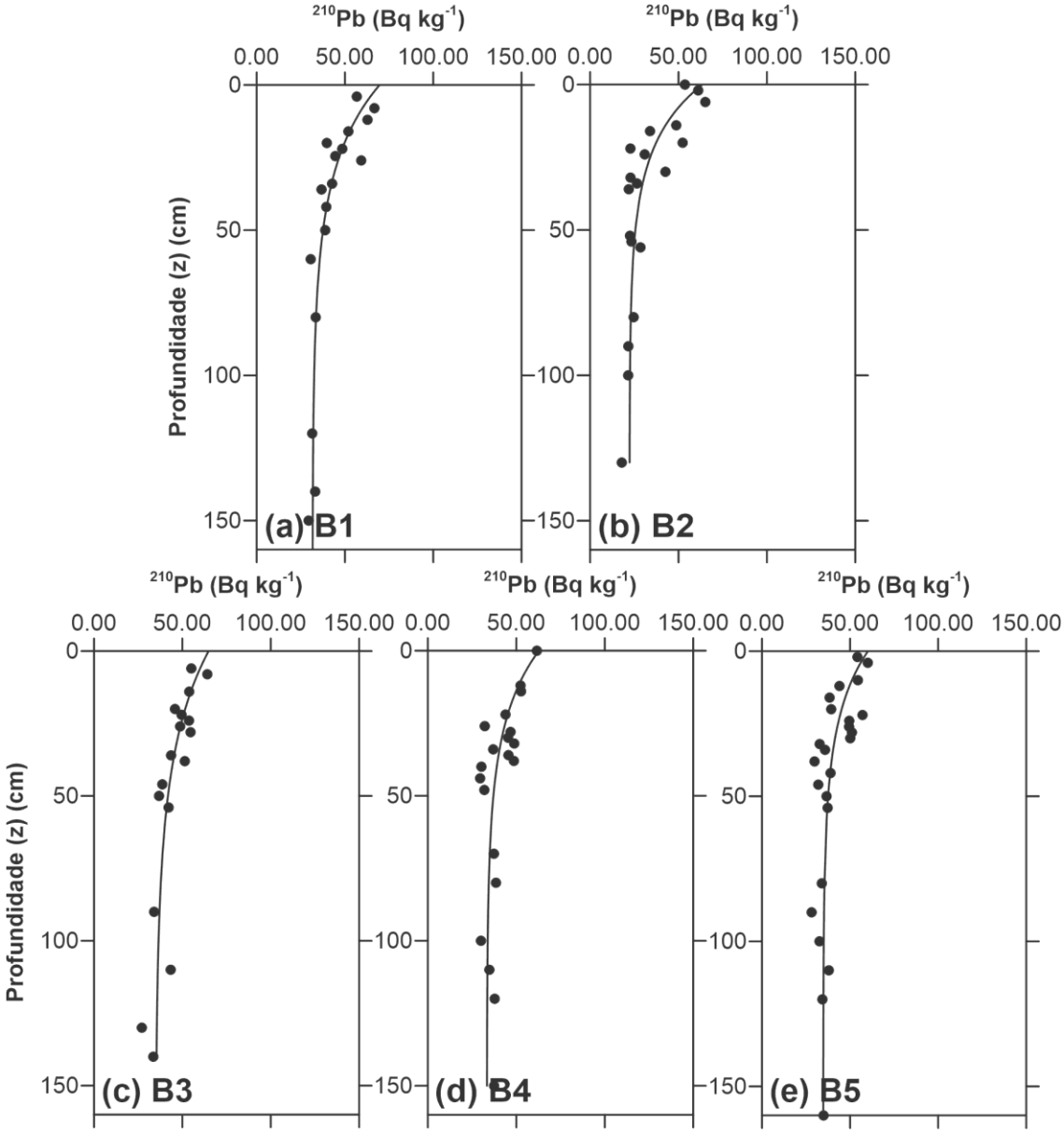

Figura 19. Perfis verticais de atividade de ^{210}Pb (em Bq kg^{-1}) dos testemunhos do Canal de Bertioga. (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 e (e) B5. Os pontos equivalem à curva amostrada, e a linha à curva teórica do método Solver-χ^2-n.

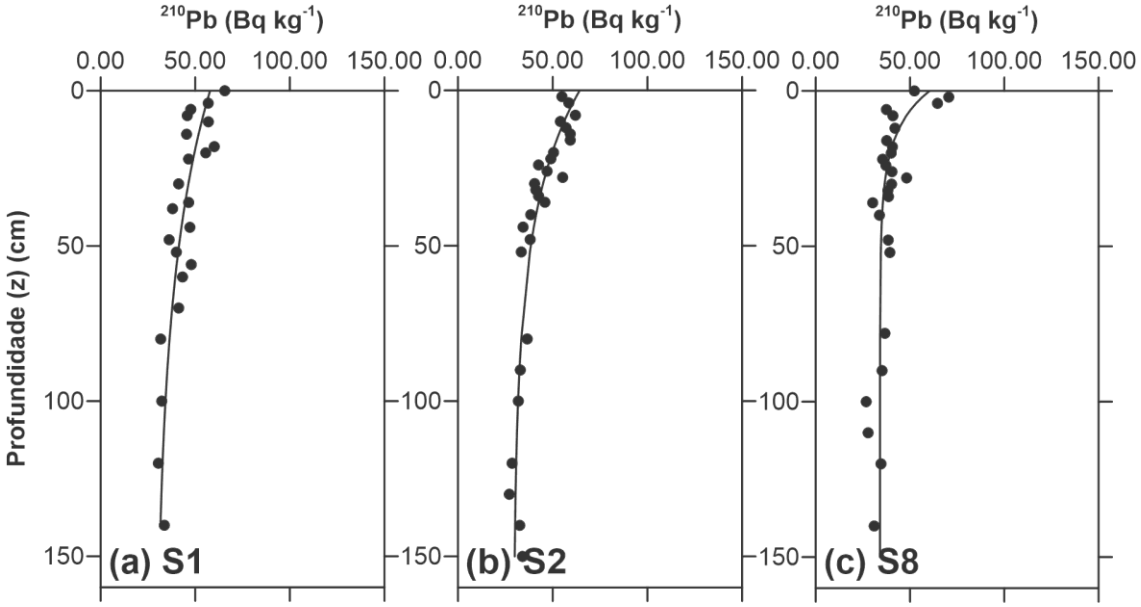

Figura 20. Perfis verticais de atividade de ^{210}Pb (em Bq kg^{-1}) dos testemunhos do Alto Estuário Santista. (a) S1, (b) S2 e (c) S8. Os pontos equivalem à curva amostrada, e a linha à curva teórica do método Solver-χ^2-n.

Tabela 10. Estatística χ^2 e de correlação linear de Pearson (α = 0,05) entre as curvas amostradas (da análise espectrométrica) e teóricas (proveniente do método Solver-χ^2-n) da atividade de ^{210}Pb para os testemunhos estudados.

Testemunho	χ^2	r	p[a]
C2	0,09	0,96	< 0,05
C4	0,37	0,86	< 0,05
C5	0,16	0,94	< 0,05
C7	0,14	0,94	< 0,05
C15	0,10	0,96	< 0,05
B1	0,27	0,88	< 0,05
B2	0,30	0,87	< 0,05
B3	0,31	0,87	< 0,05
B4	0,47	0,78	< 0,05
B5	0,49	0,76	< 0,05
S1	0,37	0,82	< 0,05
S2	0,17	0,92	< 0,05
S8	0,46	0,77	< 0,05

[a] Valor p correspondente à correlação linear de Pearson. Valores de p inferiores a α indicam correlação estatisticamente significativa entre as variáveis.

As curvas calculadas pela Equação 30 (^{210}Pb total) são a base deste cálculo de taxa de sedimentação em conjunto com o valor médio de ^{226}Ra para todos os modelos de sedimentação usados, pois sua diferença resulta no $^{210}Pb_{xs}$.

Através da observação dos perfis verticais de ^{210}Pb, percebe-se que todos apresentaram um comportamento de decaimento vertical com a profundidade. Esta afirmação é corroborada pelos dados da Tabela 10, que mostram que todos os ajustes exponenciais são estatisticamente significativos em um nível de confiança de 95%.

Este comportamento é comum em uma série de sistemas costeiros e mostra que, para estas situações, a taxa de sedimentação variou pouco na escala de tempo analisada (que é um intervalo de 10 $T_{1/2}$ de ^{210}Pb, ou aproximadamente 220 anos).

Este ponto é bastante relevante, pois mostra que os sistemas escolhidos para a validação do MMV de ^{137}Cs são próprios para tanto, uma vez que este modelo calcula taxas de sedimentação médias, ou seja, sem avaliar variações temporais desta variável.

Com base nos ajustes aplicados na Figura 18, na Figura 19 e na Figura 20, as equações dos modelos CIC, CFCS, CRS e ADE (Equações 23 a 27, respectivamente) foram aplicadas e as taxas de sedimentação calculadas utilizando o método Solver-χ^2-n. A Tabela 11 apresenta a compilação destes resultados para todos os testemunhos analisados.

Tabela 11. Valores de taxa de sedimentação (v) (em cm a^{-1}) calculados pelos modelos CIC, CFCS, CRS e ADE de $^{210}Pb_{xs}$ para os testemunhos estudados.

Testemunho	Taxas de sedimentação (v) (cm a^{-1})[a]			
	CIC	CFCS	CRS	ADE
C2	0,58 ± 0,07	0,88 ± 0,11	0,83 ± 0,11	0,76 ± 0,11
C4	1,08 ± 0,11	1,17 ± 0,12	0,84 ± 0,09	1,00 ± 0,11
C5	0,98 ± 0,15	1,10 ± 0,16	1,02 ± 0,15	0,88 ± 0,13
C7	0,49 ± 0,09	1,06 ± 0,19	0,58 ± 0,10	0,88 ± 0,16
C15	1,10 ± 0,21	1,10 ± 0,21	0,82 ± 0,14	1,18 ± 0,23
B1	0,84 ± 0,15	1,08 ± 0,19	0,95 ± 0,16	0,94 ± 0,16
B2	0,92 ± 0,17	1,18 ± 0,22	0,47 ± 0,09	0,71 ± 0,13
B3	0,80 ± 0,04	0,98 ± 0,05	1,03 ± 0,05	0,75 ± 0,04
B4	1,24 ± 0,19	1,25 ± 0,20	1,09 ± 0,17	1,72 ± 0,27
B5	0,80 ± 0,04	0,51 ± 0,03	0,67 ± 0,03	0,71 ± 0,04
S1	1,30 ± 0,05	1,37 ± 0,06	0,79 ± 0,03	1,12 ± 0,05
S2	1,11 ± 0,05	1,05 ± 0,04	0,50 ± 0,02	1,02 ± 0,04
S8	0,83 ± 0,03	0,93 ± 0,04	0,76 ± 0,04	0,94 ± 0,04

[a] Valores no formato valor ± erro de determinação.

Pelos valores da Tabela 11, pode-se observar que, em termos gerais, os modelos de sedimentação de $^{210}Pb_{xs}$ resultam em valores similares de taxa de sedimentação, já que todos tem como base o mesmo princípio do decaimento exponencial de $^{210}Pb_{xs}$ com o tempo. Além disso, os valores determinados são semelhantes aos da literatura para a região do Sistema Cananeia-Iguape (0,89 ± 0,17 cm a^{-1} - calculado pelo modelo CIC de $^{210}Pb_{xs}$; MAHIQUES et al., 2009), do Canal de Bertioga (1,02 ± 0,12 cm a^{-1} - calculado pelo modelo CIC de $^{210}Pb_{xs}$; GONÇALVES et al., 2013) e do Alto Estuário Santista (1,47 ± 0,17 cm a^{-1} - calculado com base no pico de 1963 do *fallout* global de ^{137}Cs; FUKUMOTO, 2007).

Também se verificou que os resultados dos modelos CRS e ADE tende a serem menores que os dos outros, talvez pela natureza dos dois modelos. O modelo CRS não possui o requerimento de o comportamento do $^{210}Pb_{xs}$ ser exponencial, pois ele, com o cálculo de variação no aporte de ^{210}Pb para a região estudada, calcula variações na taxa de sedimentação e a média das diversas taxas de sedimentação calculadas resulta nos dados apresentados na Tabela 11. Assim, suas respostas tendem a diferir dos outros modelos por ele ter uma premissa e um embasamento teórico diferenciado, conforme descrito anteriormente.

Já o modelo ADE é um equivalente teórico do modelo MMV para o $^{210}Pb_{xs}$, pois ele considera a difusão vertical do ^{210}Pb no sedimento. Em geral, esta variável de difusão vertical não é contabilizada no cálculo de sedimentação em sistemas costeiros porque sua escala de variação (10^{-5} em termos espaciais) é desprezível perante a escala dimensional da sedimentação nestes sistemas (1 em termos de espaço).

Assim, os resultados tendem a ser menores com este modelo, pois a existência da difusão nos cálculos matemáticos reduz os valores de taxa de sedimentação, mesmo ela sendo matematicamente desprezível, ao necessitar de um ajuste estatístico pelo modelo Solver-χ^2-n, sendo que os outros modelos não precisam de um ajuste desta natureza.

Em comparação, tanto o modelo CIC quanto o CFCS consideram o comportamento vertical exponencial do $^{210}Pb_{xs}$ e não levam em conta variações

no aporte de ^{210}Pb para a área estudada como o CRS, resultando, assim, em resultados mais simplificados, da mesma forma que o MMV de ^{137}Cs.

A partir dos valores de taxa de sedimentação calculados pelos modelos de $^{210}Pb_{xs}$, métodos amplamente utilizados em trabalhos científicos desse gênero, conforme demonstrado previamente, a comparação dos valores determinados pelo MMV de ^{137}Cs e a base da validação deste modelo.

5.6 Validação do modelo de migração vertical de ^{137}Cs

Para realizar a validação do MMV de ^{137}Cs, a análise de variância (ANOVA) de duas vias foi usada para comparar estatisticamente os valores obtidos entre os testemunhos por este modelo com os valores dos modelos de $^{210}Pb_{xs}$.

Para esta análise estatística, foram definidos dois fatores (ou vias) que dividem o conjunto de valores de taxas de sedimentação: os testemunhos (5 valores de v para cada testemunho, cada um de um dos 5 modelos, com a comparação feita entre o MMV e cada um dos modelos de $^{210}Pb_{xs}$) e os modelos (13 valores de v para cada modelo, cada um de um dos 13 testemunhos).

A Tabela 12 apresenta os resultados da ANOVA, incluindo a avaliação das premissas de normalidade e homocedasticidade dos dados das amostras pelos testes de Anderson-Darling e Levene, respectivamente, pré-requisitos para a aplicação da ANOVA. Os testes escolhidos são robustos para a verificação destas premissas quando o número amostral é baixo, como é o caso deste trabalho.

Tabela 12. Valores p para os testes de Anderson-Darling, Levene e para a ANOVA de duas vias (α = 0,05) das taxas de sedimentação dos modelos dos nuclídeos ^{137}Cs e $^{210}Pb_{xs}$ entre os testemunhos analisados.

Teste	Modelos comparados	Estatística do teste	p
Anderson-Darling[a]	Todos	0,63	0,10
Levene[b]	MMV x CIC	0,17	0,69
	MMV x CFCS	0,12	0,74
	MMV x CRS	0,01	0,91
	MMV x ADE	0,03	0,85
	Todos	0,20	0,94
ANOVA[c]	MMV x CIC	1,41	0,26
	MMV x CFCS	0,33	0,58
	MMV x CRS	10,25	< 0,05
	MMV x ADE	1,20	0,29
	Todos	4,45	< 0,05

[a] Valor p maior que α aceita a hipótese nula de que a distribuição dos dados das amostras é aproximadamente normal.
[b] Valor p maior que α aceita a hipótese nula de que há homogeneidade das variâncias dos dados das amostras.
[c] Valor p maior que α aceita a hipótese nula de que não há diferenças entre as amostras.

Os resultados apresentados na Tabela 12 confirmaram que não há diferença estatisticamente significativa (α = 0,05) entre os resultados de taxa de sedimentação do MMV de ^{137}Cs e dos modelos CIC, CFCS e ADE de $^{210}Pb_{xs}$ entre os testemunhos, cujas premissas de cálculo são similares às do MMV.

Entretanto, os valores do MMV mostraram-se estatisticamente diferentes (α = 0,05) dos resultados do modelo CRS de $^{210}Pb_{xs}$. Isso pode ser explicado pela grande diferenciação do embasamento teórico destes modelos, já que o CRS prevê, primariamente, a determinação de idades de camadas sedimentares e possui uma premissa contrária a do MMV: a variação temporal da taxa de sedimentação.

Este é o resultado esperado neste trabalho, validando o resultado do embasamento matemático proposto para a construção do MMV com modelos de teoria e premissas semelhantes. Assim, pode-se afirmar com certeza que o modelo de migração vertical de ^{137}Cs é próprio para a determinação de taxas de sedimentação recentes (desde a década de 60) em sistemas costeiros.

Outro ponto a ser destacado com base nos valores da Tabela 12 é a presença de diferenças nos valores de v quando todos os modelos de $^{210}Pb_{xs}$ são comparados ao MMV. Isso também é esperado, porque há modelos com

premissas diferentes e inclusive contrárias sendo comparados. Assim sendo, pode-se dizer que, por esta razão, a utilização de uma média destes valores é inválida em qualquer estudo do gênero.

6 APLICAÇÃO OCEANOGRÁFICA DO MODELO DE MIGRAÇÃO VERTICAL DE ^{137}Cs

Este trabalho realizou a validação matemática de um modelo capaz de calcular taxas de sedimentação recentes em sistemas costeiros. Assim, uma nova ferramenta para estudos oceanográficos foi validada, pois o estudo de sedimentação costeira é bastante importante cientifica, ambiental e economicamente.

Avaliações de sedimentação costeira requerem, inevitavelmente, valores quantitativos da sedimentação, o que o MMV pode proporcionar. A Figura 21 mostra a distribuição espacial das taxas de sedimentação recentes calculadas pelo MMV nos sistemas costeiros estudados.

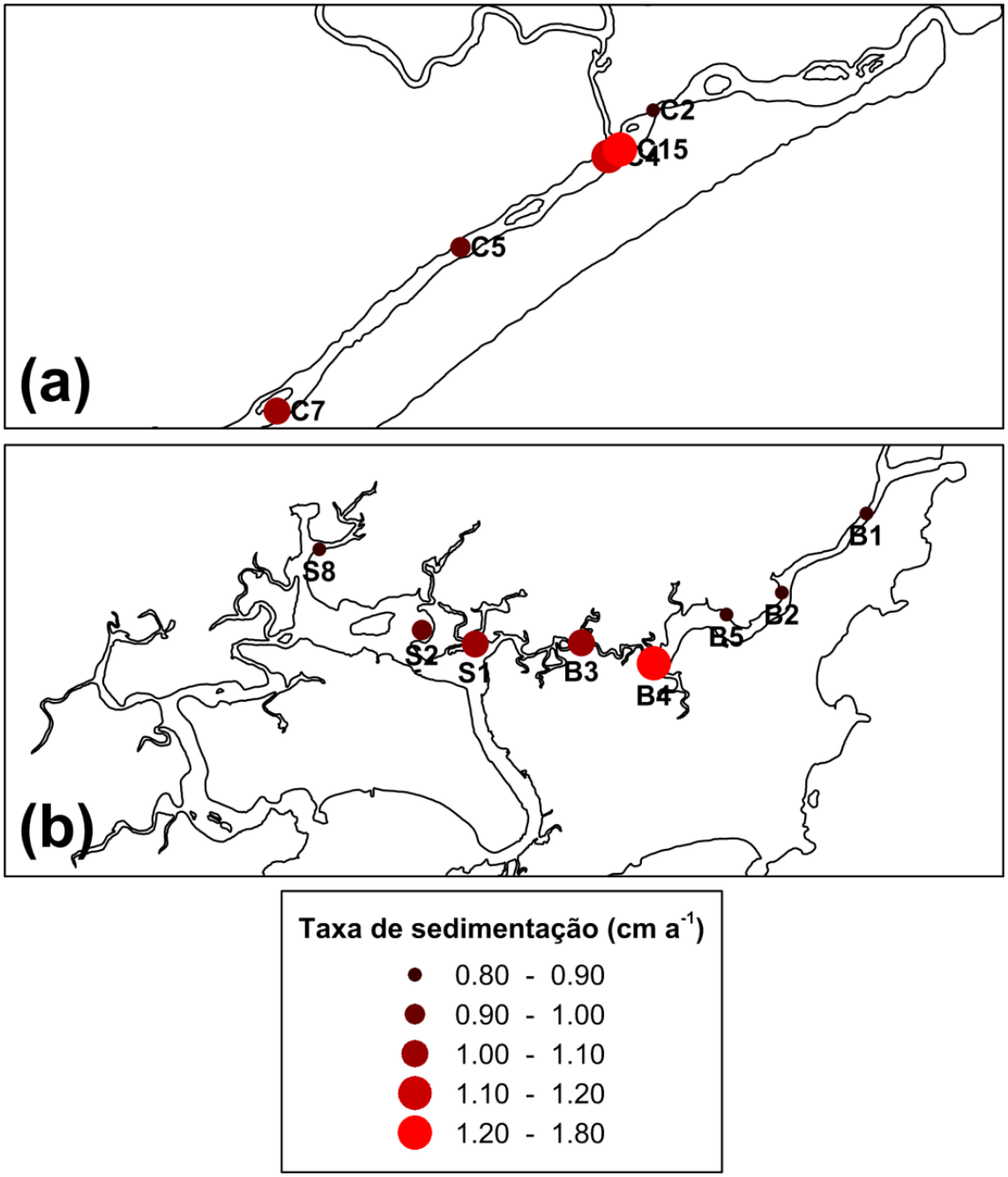

Figura 21. Distribuição espacial da taxa de sedimentação (em cm a^{-1}) em sistemas costeiros brasileiros. (a) Sistema Cananeia-Iguape. (b) Sistema Santos-São Vicente.

Pela distribuição espacial da taxa de sedimentação (Figura 21), pode-se observar que as taxas de sedimentação no Sistema Estuarino de Cananeia-Iguape são mais elevadas na região da foz do Canal do Vale Grande, o que pode ser justificado pelo grande aporte terrígeno para o interior do estuário proveniente das águas do Rio Ribeira de Iguape através deste canal (ITALIANI, 2011).

Os trabalhos de Mahiques et al. (2009, 2013) utilizaram dados de taxa de sedimentação calculados por radionuclídeos para fazer uma avaliação multiparamétrica da contaminação por elementos inorgânicos na região de Cananeia-Iguape.

Com base na distribuição vertical de radionuclídeos em testemunhos, os autores foram capazes de identificar a influência da abertura do Canal do Valo Grande (completada em 1852) e também o início das atividades da empresa de mineração Plumbum S/A (em 1945) em termos do aporte de metais e de seu enriquecimento para o sistema estuarino.

A Tabela 13 apresenta uma comparação entre as taxas de sedimentação e a datação das amostras de diferentes profundidades deste trabalho com Mahiques et al. (2013), mostrando, para datações de amostras de profundidades maiores (acima de 20 cm), os resultados deste trabalho tendem a ser menores (idades mais recentes) para C2 e C5 e maiores (idades mais antigas) para C4 e C7.

Tabela 13. Comparação dos valores de taxa de sedimentação (em cm a^{-1}) e datação (ano de deposição) do Sistema Cananeia-Iguape entre este trabalho com Mahiques et al. (2013).

		C2		C4		C5		C7	
		Este trabalho	Mahiques et al. (2013)	Este trabalho	Mahiques et al. (2013)	Este trabalho	Mahiques et al. (2013)	Este trabalho	Mahiques et al. (2013)
Taxa de sedimentação (cm a^{-1})		0,84 ± 0,04	1,00 ± 0,06	1,11 ± 0,02	0,72 ± 0,01	0,91 ± 0,05	1,52 ± 0,11	1,00 ± 0,03	0,67 ± 0,05
Datação	10 cm	1996	1998	1999	1994	1997	2001	1998	1993
	20 cm	1984	1988	1990	1980	1986	1995	1988	1978
	30 cm	1972	1978	1981	1966	1975	1988	1978	1963
	40 cm	1960	1968	1972	1952	1964	1982	1968	1948

Já no Sistema Estuarino de Santos-São Vicente, a distribuição espacial das taxas de sedimentação locais aponta para uma maior sedimentação na região média do Canal de Bertioga, região esta conhecida como Largo do Candinho. Esta região é propícia para sedimentação devido à sua hidrodinâmica favorável à deposição e, talvez, à presença de sedimentos finos

e altos teores de matéria orgânica provenientes dos manguezais da região (GONÇALVES et al., 2013).

Através da determinação de taxas de sedimentação no Canal de Bertioga por técnica radiométrica, Gonçalves et al. (2013) observaram, com a datação derivada dos modelos de sedimentação de $^{210}Pb_{xs}$, que o Largo do Candinho apresenta as mais altas taxas de sedimentação do canal e que a variação temporal de elementos inorgânicos tóxicos (como As) é devida aos ciclos hidrográficos locais. Além disso, eles verificaram que o enriquecimento observado de As é decorrente do início das atividades do Porto de Santos. A Tabela 14 apresenta uma comparação entre as taxas de sedimentação e a datação das amostras de diferentes profundidades deste trabalho com Gonçalves et al. (2013), mostrando que há grande semelhança entre estes resultados gerados.

Tabela 14. Comparação dos valores de taxa de sedimentação (em cm a^{-1}) e datação (ano de deposição) do Canal de Bertioga entre este trabalho com Gonçalves et al. (2013).

		B1		B2		B3		B4		B5	
		Este trabalho	Mahiques et al. (2013)	Este trabalho	Mahiques et al. (2013)	Este trabalho	Mahiques et al. (2013)	Este trabalho	Mahiques et al. (2013)	Este trabalho	Mahiques et al. (2013)
Taxa de sedimentação (cm a^{-1})		0,80 ± 0,07	0,84 ± 0,06	0,81 ± 0,03	1,12 ± 0,09	1,02 ± 0,06	1,26 ± 0,12	1,73 ± 0,09	0,97 ± 0,07	0,89 ± 0,06	0,93 ± 0,15
Datação	10 cm	1998	1998	1998	2001	2000	2002	2004	2000	1999	1999
	20 cm	1985	1986	1985	1992	1990	1994	1998	1989	1988	1988
	30 cm	1973	1974	1973	1983	1981	1986	1993	1979	1976	1978
	40 cm	1960	1962	1961	1974	1971	1978	1987	1969	1965	1967

Assim, a partir apenas da determinação de taxas de sedimentação pelo MMV de ^{137}Cs, podem-se obter algumas informações oceanográficas acerca da sedimentação destes sistemas costeiros estudados que são corroboradas pela literatura especializada neste assunto.

7 CONCLUSÕES

Este trabalho alcançou seu objetivo, que era a validação do modelo de migração vertical de ^{137}Cs para o cálculo de taxas de sedimentação recentes em sistemas costeiros. Foram utilizadas 13 colunas sedimentares para tanto, e os valores obtidos foram comparados não apenas com os derivados de modelos de $^{210}Pb_{xs}$, amplamente utilizados em estudos oceanográficos, como também por valores da literatura para estes sistemas.

O modelo mostrou-se próprio para tanto, com premissas e um desenvolvimento matemático que abrangem os principais fatores responsáveis pelo fenômeno de migração vertical de ^{137}Cs: a sua difusão para a água intersticial e a convecção vertical desta água nos sedimentos.

Com o auxílio do MMV, há também uma clara melhoria dos cálculos de sedimentação com base neste isótopo de Cs. Ele é muito comumente usado apenas como um parâmetro validador dos modelos de $^{210}Pb_{xs}$. Agora, com o MMV, ele passa para um primeiro plano analítico, tornando trabalhos na área de sedimentação costeira capazes de fazer avaliações quantitativas de sedimentação a partir apenas de perfis verticais de ^{137}Cs.

Como exemplo desta possibilidade, a partir dos resultados do MMV de ^{137}Cs para os sistemas costeiros estudados (Sistemas Estuarinos de Cananeia-Iguape e de Santos-São Vicente), foi possível obter interpretações oceanográficas apenas dos dados de taxa de sedimentação corroboradas por informações previamente determinadas por outros trabalhos nas ditas regiões.

Por fim, um ponto que deve ser destacado é a limitação temporal do uso do MMV, que é válido para taxas de sedimentação a partir de 1963, ponto inicial da deposição deste nuclídeo provindo do máximo do *fallout* global dos testes nucleares neste ano.

REFERÊNCIAS

AJAYI, I. R.; RAJI, A. T. Evaluation of the ^{137}Cs activity-depth profiles by the diffusion-convection model. **International Journal of Physical Sciences**, v. 5, n. 2, p. 154-157, 2010.

ANDRELLO, A. C.; GUIMARÃES, M. F.; APPOLONI, C. R.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Use of cesium-137 methodology in the evaluation of superficial erosive processes. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 46, n 3, p. 307-314, 2003.

APPLEBY, P. G.; OLDFIELD, F., 1992. **Application of Lead-210 to sedimentation studies**. In: IVANOVICH, M.; HARMON, R. S. (Eds.), Uranium-Series disequilibrium. New York: Oxford Science, p. 731-778, 1992.

APPLEBY, P. G.; OLDFIELD, F. The calculation of Lead-210 dates assuming constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. **Catena**, v. 5, p. 1-8, 1978.

BASKARAN, N.; ASBILL, S.; SANTCHI, P.; BROOKS, J.; CHAMP, M.; ADKINSON, D.; COLMER, M. R.; MAKEYEV, V. Pu, ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in Russian Arctic sediments. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 140, p. 243-257, 1996.

BURTON, J. D. **Radioactive nuclides in the marine environment**. In: RILEY, J. P., SKIRROW, G. S. (Eds.), Chemical oceanography. London: Academic Press, 1975.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. **Chemistry**. 11 ed. Estados Unidos: McGraw-Hill Science. 2012. 1168 p.

CLIFTON, R. J.; WATSON, P.G.; DAVEY, J. T.; FRICKERS, P. E. A study of processes affecting the uptake of contaminants by intertidal sediments, using the radioactive tracers: ^{7}Be, ^{137}Cs and unsupported ^{210}Pb. **Estuarine, Coastal and Shelf Sciences**, v. 41, p. 459-474, 1995.

COELHO JÚNIOR, C. **Ecologia de manguezais: zonação e dinâmica de cobertura vegetal em gradientes ambientais, Cananéia, São Paulo, Brasil**. Tese de doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003. 166 p.

CORDERO, L. M. **Estudo dos processos sedimentológicos na Margem Continental Sudeste do Brasil pelo uso de radionuclídeos naturais**. Dissertação de mestrado. São Paulo: Universidade de São Paulo. 2010. 100 p.

EPA (Environmental Protection Agency). **Requirements for quality assurance project plans**. EPA QA/R-5. Office of Environmental Information. 2001.

FERREIRA, P. A. L.; RIBEIRO, A. P.; NASCIMENTO, M. G.; MARTINS, C. C.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C.; FIGUEIRA, R. C. L. 2013. ^{137}Cs in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 505-510, 2013.

FERREIRA, P. A. L. **Modelo de distribuição de K-40 e Cs-137 nos sedimentos da Margem Continental Sudeste do Brasil como ferramenta em estudos sedimentológicos**. Monografia de bacharelado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2011. 37 p.

FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; MAHIQUES, M. M.; CUNHA, I. I. L. Distribution of ^{137}Cs, ^{238}Pu and $^{239+40}$Pu in sediments of the

southeastern Brazilian shelf-SW Atlantic margin. **Science of the Total Environment**, v. 357, p.146-159, 2006.

FIGUEIRA, R. C. L. **Inventário de radionuclídeos artificiais em água do mar e sedimentos da costa sul do Brasil**. Tese de doutorado. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2000. 169 p.

FIGUEIRA, R. C. L.; CUNHA, I. I. L. A contaminação dos oceanos por radionuclídeos antropogênicos. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 73-77, 1993.

FUKUMOTO, M. M. **Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista, com base nos teores de metais e na susceptibilidade magnética dos sedimentos**. Tese de doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007. 134 p.

FÚLFARO, V. J.; PONÇANO, W. L. Sedimentação atual do estuário e baía de Santos: um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA, 1., 1976, Rio de Janeiro. **Anais**... Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1976, v. 2, p. 67-90.

GILMORE, G. **Practical gamma-ray spectrometry**. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. 408 p.

GODOY, J. M.; OLIVEIRA, A. V.; ALMEIDA, A. C.; GODOY, M. L. D. P.; MOREIRA, I.; WAGENER, A. R.; FIGUEIREDO JÚNIOR, A. G. Guanabara Bay sedimentation rates based on ^{210}Pb dating: Reviewing the existing data and adding new data. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v. 23, n. 7, p. 1265-1273, 2012.

GOMES, F. C.; GODOY, J. M.; GODOY, M. L. D. P.; CARVALHO, Z. L.; LOPES, R. T.; SANCHEZ-CABEZA, J. A.; LACERDA, L. D.;

WASSERMAN, J. C. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 59, p. 123-133, 2009.

GONÇALVES, C.; FIGUEIRA, R. C. L.; SARTORETTO, J. R.; SALAROLI, A. B.; RIBEIRO, A. P.; FERREIRA, P. A. L.; MAHIQUES, M. M. Reconstruction of historical trends in potentially toxic elements from sediment cores collected in Bertioga Channel, Southeastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 61, n. 2, p. 149-160, 2013.

HAI, X.; LI, A.; LIANGCHENG, T.; ZHISHENG, A. Geochronology of a surface core in the northern basin of Lake Qinghai: evidence from ^{210}Pb and ^{137}Cs radionuclides. **Chinese Journal of Geochemistry**, v. 25, n. 4, p. 301-306, 2006.

IAEA (International Atomic Energy Agency). **Measurements of radionuclides in food and the environment**. Technical reports series n. 295. Viena: IAEA, 1989. 172 p.

ITALIANI, D. M. **O registro geológico da atividade antropogênica na região do Valo Grande, Estado de São Paulo**. Monografia de bacharelado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2011. 36 p.

JONES, D. G.; ROBERTS, P. D.; STRUTT, M. H.; HIGGO, J. J.; DAVIS, J. R. Distribution of ^{137}Cs and inventories of ^{238}Pu, $^{239+240}$Pu, ^{241}Am and ^{137}Cs in Irish Sea intertidal sediments. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 44, p. 159-189, 1999.

JWEDA, J.; BASKARAN, M. Interconnected riverine-lacustrine systems as sedimentary repositories: case study in southeast Michigan using ^{210}Pb and ^{137}Cs-based sediment accumulation and mixing models. **Journal of the Great Lakes Research**, v. 37, p. 432-446, 2011.

KADKO, D. ^{230}Th, ^{226}Ra and ^{222}Rn in abyssal sediments. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 49, p. 360-380. 1980.

KATHREN, R. L. **Radioactivity in the environment**: sources, distribution and surveillance. Nova Iorque: Harwood Academic Publishers, 1984. 397 p.

KRESS, R. **Numerical analysis**. 1 ed. Springer. 1998.

KRISHNASWANI, S.; LAL, D. **Radionuclide limnology**. In: LERMAN, A. (Ed.), Lakes: Chemistry, geology and physics. Nova Iorque: Springer-Verlag, p. 153-177, 1978.

KRANE, K. S. **Introductory nuclear physics**. 2 ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 1988. 864 p.

KUMAR, B.; RAI, S. P.; NACHIAPPAN, R. P.; KUMAR, U. S.; SINGH, S.; DIWEDI, V. K. Sedimentation rate in North Indian lakes estimated using ^{137}Cs and ^{210}Pb dating techniques. **Current Science**, v. 92, n. 10, p. 1416-1420, 2007.

LIGERO, R. A.; BARRERA, M. CASAS-RUIZ, M. Levels of ^{137}Cs in muddy sediments on the seabed in the Bay of Cádiz (Spain). Part II. Model of vertical migration of ^{137}Cs. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 80, p. 87-103, 2005.

LIGERO, R. A.; BARRERA, M. CASAS-RUIZ, M. Levels of ^{137}Cs in muddy sediments of the seabed of the Bay of Cádiz, Spain. Part I. Vertical and spatial distribution of activities. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 80, p. 75-86, 2004.

LIGERO, R. A.; RAMOS-LERATE, I.; BARRERA, M.; CASAS-RUIZ, M. Relationships between sea-bed radionuclide activities and some

sedimentological variables. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 57, p. 7-19. 2001.

LOVELAND, W. D.; MORRISSEY, D. J.; SEABORG, G. T. **Modern nuclear chemistry**. 1 ed. Nova Jérsei: John Wiley & Sons, 2006. 704 p.

LUBIS, A. A. Constant rate of supply (CRS) model for determining the sediment accumulation rates in the coastal area using ^{210}Pb. **Journal of Coastal Development**, v. 10, n. 1, p. 9-18, 2006.

MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; SALAROLI, A. B.; ALVES, D. P. V.; GONÇALVES, C. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 68, n. 4, p. 1073-1087, 2013.

MAHIQUES, M. M.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R. C. L.; LAVENÈRE-WANDERLEY, A. A. O.; CAPELLARI, B.; ROGACHESKI, C. E.; BARROSO, C. P.; SANTOS, L. A. S.; CORDERO, L. M.; CUSSIOLI, M. C. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananéia-Iguape system (SE Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 57, n. 4, p. 325-337, 2009.

MATISHOV, G. G.; MATISHOV, D. G.; NAMJATOV, A. N.; CARROLL, J.; DAHLE, S. Artificial radionuclides in sediments of the Don River Estuary and Azov Sea. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 59, p. 309-327, 2002.

MAUAD, C. R.; WAGENER, A. L. R.; FARIAS, C. O.; RUIZ, N. M. S.; CARREIRA, R. S.; VASCONCELOS, C.; GODOY, J. M.; MENEZES, A. M. C.; SCOFIELD, A. L. Reconstructing historical changes in combustion patterns by means of black carbon and PAH evaluation in

dated sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v. 24, n. 11, p. 1818-1831, 2013.

MIRANDA, L. B.; KJERFVE, B.; CASTRO, B. M. Circulation and mixing due to tidal forcing in the Bertioga Channel, São Paulo, Brazil. **Estuaries**, v. 21, n. 2, p. 204-211, 1998.

NERY, J. R. C.; BONOTTO, D. M. ^{210}Pb and composition data of near-surface sediments and interstitial waters evidencing anthropogenic inputs in Amazon River mouth, Macapá, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 102, p. 348-362, 2011.

NEVES, P. A.; FERREIRA, P. A. L.; BÍCEGO, M. C.; FIGUEIRA, R. C. L. Radioanalytical assessment of sedimentation rates in Guajará Bay (Amazon Estuary, N Brazil): a study with unsupported ^{210}Pb and ^{137}Cs modeling. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 299, p. 407-414, 2014.

NOLLER, J. S. Lead-210 geochronology. In: AGU REFERENCE SHELF, 2000, São Francisco. **Anais**... São Francisco: American Geosciences Union, 2000, v. 4, p. 115-120.

NOUREDDINE, A.; MENACER, M.; BOUDJENOUN, R.; BENKRID, M.; BOULAHDID, M.; KADI-HANIFI, M.; LEE, S. H.; POVINEC, P. P. ^{137}Cs in seawater and sediment along the Algerian coast. **Radioactivity in the Environment**, v. 8, p. 156-164, 2006.

QUORTERONI, A.; SACCO, R.; SALERI, F. **Numerical mathematics**. 2 ed. Springer. 2006.

REYSS, J. L.; YOKOYAMA, Y.; DUPLESSY, J. C. A rapid determination of oceanic sedimentation rates by non-destructive gamma-gamma

coincidence spectrometry. **Deep-Sea Research**, v. 25, p. 491-498, 1978.

RIBEIRO, A. P.; FIGUEIRA, R. C. L.; MARTINS, C. C.; SILVA, C. R. A.; FRANÇA, E. J.; BÍCEGO, M. C.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C. Arsenic and trace metal contents in sediment profiles from the Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 192-196, 2011.

ROBBINS, J. A.; EDGINGTON, D. N. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. **Geochimica ct Acta**, v. 39, p. 285-304, 1975.

RUBIO, L.; LINARES-RUEDA, A.; DUEÑAS, C.; FERNÁNDEZ, M. C.; CLAVERO, V.; NIELL, F. X.; FERNÁNDEZ, J. A. Sediment accumulation rate and radiological characterisation of the sediment of Palmones River estuary (southern of Spain). **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 65, p. 267-280, 2003.

SAITO, R. T.; CUNHA, I. I. L.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G. Pb-210 and Po-210 levels in sediments, water, and bioindicators in the Cananeia-Iguape estuary - São Paulo - Brazil. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 53, n. A, p. 75-81, 2003.

SAITO, R. T. **Radionuclídeos (^{210}Pb, ^{226}Ra, ^{210}Po e ^{137}Cs) no sistema costeiro Cananéia-Iguape**: estudos ambientais. Tese de doutorado. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2002. 198 p.

SANDERS, C. J.; SANTOS, I. R.; PATCHINEELAM, S. R.; SCHAEFER, C.; SILVA-FILHO, E. V. Recent ^{137}Cs deposition in sediments of Admiralty Bay, Antarctica. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 101, p. 421-424, 2010.

SANDERS, C. J.; SANTOS, I. R.; SILVA FILHO, E. V.; PATCHINEELAM, S. R. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuiba Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 1085-1089, 2006.

SANTOS, I. R.; BURNETT, W. C.; GODOY, J. M. Radionuclides as tracers of coastal processes in Brazil: review, synthesis, and perspectives. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 56, n. 2, p. 115-131, 2008.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Rompimento do oleoduto: avaliação de impacto ambiental. Canal da Bertioga, São Paulo - Brasil**. Relatório, 1986. 135 p.

SCHULL, W. J. **Effects of atomic radiation**: a half-century of studies from Hiroshima and Nagasaki. Estados Unidos: Wiley-Liss, 1995. 416 p.

SHUKLA, B. S. **Transport of pesticides from watershed by volatilization, infiltration and runoff (models and applications)**. 1 ed. Hamilton: Environmental Research & Publications. 1996.

SU, C.; HUH, C. ^{210}Pb, ^{137}Cs and ^{239,240}Pu in East China Sea sediments: sources, pathways and budgets of sediments and radionuclides. **Marine Geology**, v. 183, p. 163-178, 2002.

SUGUIO, K. 2003. **Geologia sedimentar**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Formações quaternárias marinhas do litoral paulista e sul-fluminense. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COASTAL EVOLUTION IN THE QUARTENARY, 1978. **Special publication**... São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia, 1978, v. 1, p. 1-5.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F. (Org.). **Decifrando a Terra**. 2 ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional. 2009.

TESSLER, M. G. **Sedimentação atual na região lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo**. Dissertação de mestrado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1982.

TRAMONTE, K. M. **Aplicação da extração sequencial no estudo da disponibilidade de metais em sedimentos superficiais e testemunhos rasos do sistema estuarino-lagunar Cananéia-Iguape**. Qualificação de doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo. 2013.

TYLMANN, W. Estimating recent sedimentation rates using ^{210}Pb on the example of morphologically complex lake (Upper Lake Raduńskie, N Poland). **Journal on Methods and Applications of Absolute Chronology**, v. 23, p. 21-26, 2004.

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation). **Exposures to the public from man-made sources of radiation**. UNSCEAR R-1. Nova Iorque: UNSCEAR. 2000.

WANDERLEY, C. V. A.; GODOY, J. M.; GODOY, M. L. D. P.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; MOREIRA, I.; CARVALHO, Z. L. **Evaluating sedimentation rates in the estuary and shelf region of the Paraiba do Sul River, Southeastern Brazil**. Journal of the Brazilian Chemistry Society, v. 25, n. 1, p. 50-64, 2014.

XU, Z.; SALEM, A.; CHEN, C.; ZHANG, W.; CHEN, J.; WANG, Z.; SUN, Q.; YIN, D. Pb-210 and Cs-137 distribution in Burullus lagoon sediments of Nile river delta: sedimentation rate after Aswan High Dam. **Frontiers of Earth Science in China**, v. 2, n. 4, p. 434-438, 2008.

ZABORSKA, A.; WINOGRADOW, A.; PEMPKOWIAK, J. Caesium-137 distribution, inventories and accumulation history in the Baltic Sea sediments. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 127, p. 11-25, 2014.

APÊNDICE 1

COMPILAÇÃO DE DADOS PARA O TESTEMUNHO C2

Profundidade (cm)	Φ (%)	ζ (g cm^{-2})	^{210}Pb total (Bq kg^{-1})	^{226}Ra (Bq kg^{-1})	^{137}Cs (Bq kg^{-1})
0	40%	0,00	[a]	17,60	[a]
2	48%	2,53	119,63	15,88	0,34
4	40%	5,49	92,92	[a]	1,69
6	42%	8,32	103,03	8,28	[a]
8	44%	11,07	66,34	10,02	1,45
10	44%	13,80	79,68	18,14	2,51
12	33%	17,06	[a]	21,44	[a]
14	31%	20,44	51,40	20,45	2,50
16	23%	24,24	51,50	33,89	1,56
18	32%	27,57	63,86	21,00	2,03
20	25%	31,24	[a]	16,05	2,60
22	7%	35,78	37,39	4,89	[a]
24	28%	39,29	[a]	1,28	1,08
26	15%	43,46	23,85	5,34	2,16
28	8%	47,95	40,36	[a]	2,15
30	19%	51,93	[a]	31,55	1,42
32	16%	56,02	[a]	13,93	1,33
34	9%	60,50	[a]	7,79	1,17
36	17%	64,57	34,30	[a]	1,42
38	18%	68,57	23,14	23,51	3,00
42	19%	76,53	29,27	17,85	1,52
46	5%	85,84	25,42	19,71	1,08
50	12%	94,48	[a]	15,70	2,06
54	11%	103,21	23,75	15,67	0,44
58	9%	112,18	[a]	36,99	1,38
62	9%	121,07	18,58	38,56	1,29
70	8%	139,13	26,57	29,93	[a]
78	15%	155,86	[a]	[a]	0,22

[a] Valores considerados espúrios e removidos pelo método Solver-χ^2-n.

APÊNDICE 2

COMPILAÇÃO DE DADOS PARA O TESTEMUNHO B1

Profundidade (cm)	Φ (%)	ζ (g cm^{-2})	^{210}Pb total (Bq kg^{-1})	^{226}Ra (Bq kg^{-1})	^{137}Cs (Bq kg^{-1})
0	[a]	0,00	[a]	34,24	[a]
2	[a]	2,29	[a]	44,30	1,65
4	67%	3,91	56,69	[a]	1,88
6	[a]	6,68	[a]	32,82	1,84
8	73%	8,01	66,67	47,84	[a]
10	[a]	11,30	[a]	27,67	2,56
12	65%	13,02	62,77	22,29	1,12
14	[a]	15,58	[a]	30,02	2,69
16	67%	17,18	51,94	42,96	2,60
18	66%	18,84	[a]	33,40	0,80
20	[a]	21,86	39,72	33,80	2,56
22	64%	23,61	48,47	[a]	1,80
25	[a]	26,99	44,52	28,07	0,98
26	55%	28,65	59,21	44,19	[a]
28	55%	30,84	[a]	[a]	2,11
30	[a]	33,53	[a]	32,63	[a]
32	65%	35,23	[a]	15,48	1,74
34	72%	36,59	42,74	32,62	2,07
36	57%	38,70	36,72	19,64	[a]
38	55%	40,89	[a]	[a]	[a]
42	58%	45,01	39,44	42,01	[a]
46	61%	48,81	[a]	36,44	3,43
50	63%	52,45	38,83	31,91	2,45
54	57%	56,66	[a]	32,21	2,40
58	58%	60,80	[a]	30,51	2,72
60	61%	62,70	30,60	18,25	[a]
70	51%	74,63	[a]	26,20	2,55
80	50%	86,83	33,46	17,91	1,64
90	[a]	105,11	[a]	34,40	1,95
100	55%	116,03	[a]	41,02	0,48
110	46%	129,14	[a]	51,42	[a]
120	56%	140,04	31,45	31,44	[a]
130	48%	152,78	[a]	24,52	[a]
140	57%	163,39	33,15	21,66	[a]
150	54%	174,55	29,43	18,21	[a]
160	58%	184,92	[a]	31,44	[a]

[a] Valores considerados espúrios e removidos pelo método Solver-χ^2-n.

APÊNDICE 3

EXEMPLO DE APLICAÇÃO OCEANOGRÁFICA DO MMV:

FERREIRA, P. A. L.; RIBEIRO, A. P.; NASCIMENTO, M. G.; MARTINS, C. C.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C.; FIGUEIRA, R. C. L. 2013. ^{137}Cs in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 505-510, 2013.

Science of the Total Environment 443 (2013) 505–510

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

^{137}Cs in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica

Paulo Alves de Lima Ferreira [a,1], Andreza Portella Ribeiro [a,b,*,1,2], Mylene Giseli do Nascimento [c,3], Cesar de Castro Martins [c,3], Michel Michaelovitch de Mahiques [a,1], Rosalinda Carmelo Montone [a,1], Rubens Cesar Lopes Figueira [a,1]

[a] Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo (IO-USP), Pça. do Oceanográfico, 191, Butantã, SP, 05508 900, Brazil
[b] Mestrado de Gestão Ambiental e Sustentabilidade, Universidade Nove de Julho (UNINOVE), Avenida Francisco Matarazzo, 612, prédio C, andar térreo, Água Branca, São Paulo, SP, 05001 100, Brazil
[c] Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná (CEM-UFPR), Av. Beira-mar, no number, Balneário Pontal do Sul, Pontal do Paraná, PR, 83255 971, Brazil

HIGHLIGHTS

- ► Cesium-137 (^{137}Cs) is produced exclusively by anthropogenic processes.
- ► A model of diffusion–convection simulated ^{137}Cs environmental behavior.
- ► This is important for assessing the bioavailability of this toxic element.
- ► In Antarctica ice cover influenced the input to the sediments.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 11 April 2012
Received in revised form 5 November 2012
Accepted 6 November 2012
Available online xxxx

Keywords:
^{137}Cs
Reference inventory
Diffusion
Admiralty Bay
Antarctica

ABSTRACT

The radionuclide cesium-137 (^{137}Cs) is produced exclusively by anthropogenic processes and primarily by nuclear explosions. This study determined the reference inventory that is ^{137}Cs associated with the element's original input, and utilized the levels of activity of this radionuclide previously measured in five sediment profiles collected from Admiralty Bay, Antarctica, to investigate the mobility of this element in the environment. ^{137}Cs has a half-life of 30 years. Because of this, it is environmentally persistent and has been shown to accumulate in marine organisms. The mean reference inventory of this radionuclide in Admiralty Bay sediments, determined using high resolution gamma ray spectrometry, was 20.23 ± 8.94 Bq m^{-2}, and within the ambient ^{137}Cs activity range. A model of ^{137}Cs diffusion–convection was applied to data collected from 1 cm intervals in sediment cores with the aim of providing insights with respect to this element's behavior in sediments. Model results showed a significant correlation between measured and modeled values using the concentrations of ^{137}Cs, and estimated input into the system from the global fallout of past nuclear tests and expected values based on local sedimentation rates. Results highlight the importance of accounting for the vertical diffusion of ^{137}Cs in marine sediments when used as a tracer for environmental processes and for assessing potential bioavailability.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Our planet is made of different compartments that work together in a complex web of linked interactions and feedbacks (Ayesteran, 2008). Since the 20th Century, the planet has changed radically in economic, environmental, social and political respects. Environmental and economic development challenges are linked with political issues and geographic boundaries through social and environmental processes. Some scientists have suggested that humankind has embarked on a new time period since the start of the Industrial Revolution called the Anthropocene, and since the onset of this Anthropocene, major changes in the global biosphere have occurred as a result of human actions and their impacts on the environment (Ayesteran, 2008; Crutzen, 2002; Pienitz et al., 2004; Schellnhuber, 1999; Schellnhuber et al., 2005). One example of these impacts is the growth of nuclear research and technologies for civil and military purposes, which has led to a worldwide diffusion of anthropogenic radionuclides.

Radioactive fallout from nuclear and thermonuclear explosions, and nuclear power plant accidents, are the main sources of anthropogenic radionuclides in the environment, including the Polar Regions (Gulin and Stokozov, 2005; Giuliani et al., 2003; Sanders et al., 2010). The behavior of fission products, or anthropogenic radionuclides, depends on latitude, altitude, and the season in which they were released. The artificial radionuclides that were introduced into the stratosphere through radioactive fallout were spread rapidly within their latitudinal

* Corresponding author at: Pça. do Oceanográfico, 191, Butantã, SP, 05508 900, Brazil. Tel.: +55 11 3091 7182.
E-mail address: andrezpr@usp.br (A.P. Ribeiro).
[1] Tel.: +55 11 3091 6610.
[2] Tel.: +55 11 3665 9342.
[3] Tel.: +55 41 3511 8600.

0048-9697/$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.032

band of injection, but they slowly migrated towards the poles (Picciotto and Wilgain, 1963; Pourchet et al., 1997). With regard to Antarctica, the concentration of fission products is controlled by their significant distance from the mid-latitudes. Maenhaut et al. (1979) suggested a 30-day transit time for the tropospheric transport of air masses from distant continental regions to the South Pole.

The distinctly different geochemical behavior of radionuclides (such as ^{137}Cs, ^{40}K, ^{7}Be, ^{230}Th, ^{226}Ra, ^{235}U, ^{210}Pb, $^{239+240}$Pu) in aqueous systems makes them valuable as tracers for investigating water circulation and sedimentary processes (Godoy et al., 1998b). Research using natural and artificial radionuclides has been done using a wide variety of materials (i.e. ice, sediment, soils, seawater, and biological samples) for different areas Antarctica and the world. These data are important for establishing a baseline to estimate the future impacts of radioactive pollution and to understand dynamic marine processes, as well as examine the impacts of anthropic activities on this remote area (Baskaran et al., 1996; Godoy et al., 1998b; Jia et al., 2000; Marzano et al., 2000; Mietelski et al., 2008; Sanders et al., 2010; Schüller et al., 2002).

^{137}Cs is a radioactive isotope produced by ^{235}U fission. It has a high fission yield, a half-life ($T_{1/2}$) of ~30 years and decays to ^{137}Ba through β^- (an electron) and γ (a photon) emission. In the Southern Hemisphere, global radioactive fallout peaked in 1963 and is the main source of ^{137}Cs contamination (Burton, 1975; Noureddine et al., 2006). The study of this nuclide is relevant to many aspects of environmental contamination because ^{137}Cs is a hazardous element which has a tendency to bioaccumulate in the muscular tissues of marine organisms, and can be used as a tracer for various sedimentary processes (Godoy et al., 1998a; Sanders et al., 2010).

Admiralty Bay, located in King George Island (Antarctic Peninsula) (Fig. 1), is the largest embayment in the South Shetland Islands. This area, located in the western region of the Antarctic Peninsula, receives more rainfall than the eastern and southern regions of the peninsula. King George Island is covered by ice and snow with the topography being glacial influenced. Admiralty Bay is a fjord, with three branches: Ezcurra Inlet to the south-west, MacKellar Inlet to the north, and Martel Inlet to the northeast (Rakusa-Suszczewski, 1980). The bay hosts three research stations that are called Arctowski, Ferraz and Machu Picchu, which are operated by Poland, Brazil and Peru, respectively (Montone et al., 2001; Pichlmaier et al., 2004).

The purpose of this paper was to measure the activity of ^{137}Cs fallout in five recent sediment profiles from Admiralty Bay using a radiometric method to determine the level of ^{137}Cs activity associated with the element's original input defined as the reference inventory (Loughran et al., 2002). A mathematical–chemical model of ^{137}Cs diffusion–convection in sediments was applied using vertical profiles of the radionuclide to quantitatively evaluate this element's environmental behavior in the region.

2. Material and methods

2.1. Sample collection

Sediment profiles were collected at four locations (Table 1; Fig. 1) during the 2006/2007 austral summer by the 25th Brazilian Antarctic Expedition (Martins et al., 2010).

Sediment samples were taken with a mini-box corer (MBC) custom designed for sampling soft sediments and benthic macrofauna (Filgueiras et al., 2007). The box corer collects a sample of 0.0625 m^2 of surface area and $25\times25\times55$ cm^3 volume of ~55 kg (Filgueiras et al., 2007; Martins et al., 2010). Profiles were sliced into 1-cm layers (subsamples), for a total of 86 sediment subsamples.

2.2. Sample analyses

For the radionuclide measurements, approximately 20 g of sediment was transferred into cylindrical plastic containers for gamma counting in an EG&G ORTEC® low-background gamma spectrometer (hyperpure Ge model GMX50P), with a mean resolution of 1.9 keV for the 1332.35 keV ^{60}Co photopeak and coupled electronics. The method,

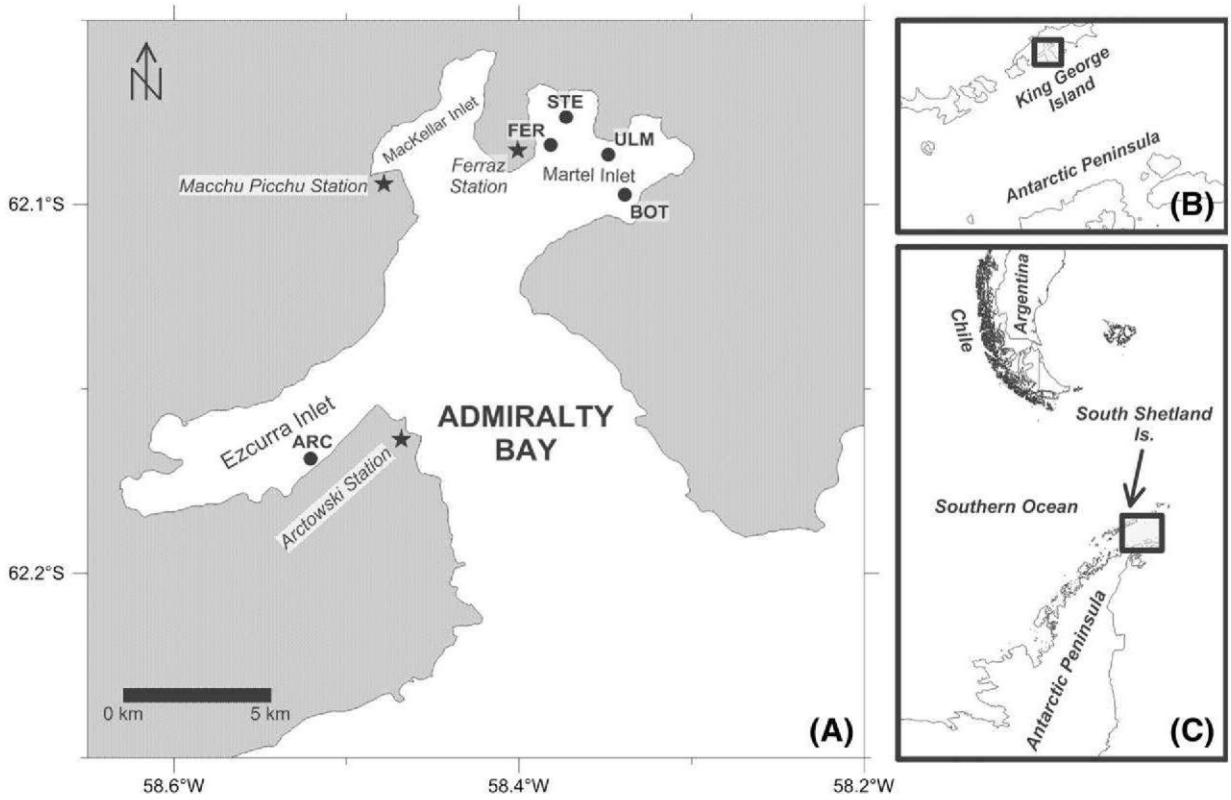

Fig. 1. Location of Admiralty Bay (A) in King George Island (B), South Shetland Islands (C), Antarctica. Research stations (stars) and sampling sites (circles) locations.

Table 1
Geographical description of the locations for sediment profile sampling at the Admiralty Bay (Antarctica).

Profile	Latitude	Longitude	Profile sampling depth (m)
Arctowski Station (ARC)	62° 10.136′S	058° 31.245′W	20
Botany Point (BOT)	62° 05.841′S	058° 20.320′W	30
Ferraz Station (FER)	62° 05.033′S	058° 22.898′W	40
Steinhouse (STE)	62° 04.575′S	058° 22.362′W	25
Ulmann Point (ULM)	62° 05.190′S	058° 20.895′W	20

previously described by Figueira (2000) and Saito et al. (2001), consists of detector calibration, detector counting efficiency detection, background radiation assessment, and sample counting for 120,000 s. The precision and accuracy of the methodology were also evaluated through the determination of ^{137}Cs in four certified reference materials: IAEA-300 (soil), IAEA-327 (soil), IAEA-375 (soil), and IAEA-385 (sediment). The precision was checked using relative standard deviation (RSD), and the accuracy was assessed using the relative error (RE) of the data generated from these measurements. Activity concentrations obtained for the certified radionuclide were close to the previously reported values with deviations not exceeding 10% in either of the parameters.

2.3. Diffusion–convection model

To evaluate the potential for movement of ^{137}Cs in sediments, a ^{137}Cs model of diffusion–connection (MDC) in sedimentary matrixes was used; this model is also known as a model of vertical migration (Ajayi and Raji, 2010; Ligero et al., 2005, 2010; Putyrskaya and Klemt, 2007). The MDC accounts for the diffusion of ^{137}Cs from the sediment grains to the interstitial water in the sediment, and the vertical convection of this interstitial water through the pores of the sediment. This is a more robust method for modeling radioactive contaminant movement than the conventionally applied linear regression model for it allows the evaluation of sedimentation rates, convection, and decay.

This mathematical model states that the temporal evolution of ^{137}Cs activity in a sedimentary column ($\partial A/\partial t$) results from its vertical convective flux $[-\nu(\partial A/\partial z)]$, vertical diffusive flux $[D(\partial^2 A/\partial z^2)]$ and natural decay $(-\lambda A)$, according to Eq. (1).

$$\partial A/\partial t = -\nu(\partial A/\partial z) + D\left(\partial^2 A/\partial z^2\right) - \lambda A \quad (1)$$

In which:

- A — activity per unit of volume, in mBq cm^{-3}.
- t — time unit, in y (year).
- ν — local sedimentation rate, in cm y^{-1}.
- z — depth unit, in cm.
- D — vertical diffusion coefficient of ^{137}Cs in the sediment, in cm^2 y^{-1}.
- λ — constant of radioactive decay of ^{137}Cs, in y^{-1}.

Eq. (1) can be solved using the method of finite differences because it lacks an analytical solution. The model considers activity per unit of volume (A) instead of the most commonly used activity per unit of mass (a) to transform activity per unit of mass to activity per unit of volume such that $A = \rho a$, in which ρ is the air-dry bulk density of the sediment.

As a contour condition for the model, it was assumed that the temporal evolution of ^{137}Cs activity in the sea–sediment interface (A_0) can be represented as an exponential decay:

$$A_0 = C_0 \cdot \mathrm{EXP}\left[-\left(\mathrm{LN}(2)/T^{T}{}_{1/2}\right)t\right], \quad (2)$$

in which C_0 is the initial input of ^{137}Cs activity in the sediment expressed in mBq cm^{-3}. The model assumes that all ^{137}Cs that has entered the location is due to the global fallout of past nuclear tests, which reached a maximum level around 1963. $T^{T}{}_{1/2}$ is the global half-life, which results from the radioactive decay of ^{137}Cs and its residence time in the region before deposition. In other words, it is the effect on ^{137}Cs half-life caused by its residence time in the ice and water column before deposition in the sedimentary compartment.

The determination of parameters ν, D, C_0 and $T^{T}{}_{1/2}$ for each of the sediment profiles was done by minimizing the Chi-squared (symbolized by X^2) value between the experimental and theoretical profiles. This was done by combining Eqs. (1) and (2) to be solved by the methods of finite differences for differential equations with the statistical package Solver for Microsoft Excel® 2010 from Microsoft. Also, Pearson's correlation coefficients (symbolized by r) were calculated between the obtained and modeled data. All this statistics were calculated using the package Minitab® 16.1.0 Statistical Software from Minitab Inc.

3. Results and discussion

3.1. General description of ^{137}Cs in Antarctic sediment profiles

The fluxes of radionuclides to the Antarctic Continent depend on the concentration in the atmosphere (as the concentration in sediment can be variable in time due to air masses movements), their source region (if the radionuclides originate from regions that were affected by nuclear accidents or explosions, higher levels of artificial radionuclides will be found), stratosphere–troposphere exchange (nuclear accidents such as Chernobyl and Fukushima only affect the troposphere, but nuclear explosions can release radionuclides in the stratosphere), and transport and deposition processes that can affect the patterns of spatial distribution of radionuclides in a given area (Pourchet et al., 1997). Activity concentrations for the study area ranged from 0.84 to 7.09 Bq kg^{-1} of ^{137}Cs. Table 2 presents the range of activity concentrations for each sampling site.

The activity levels of ^{137}Cs overlapped across the five sampling sites, reaching values expected for regions where ^{137}Cs originates from global fallout (ex. Algeria, Brazil), and much lower than those measured in places affected by the Chernobyl accident, such as the Irish and Azov Seas (Table 3).

Activity concentrations measured in sediments collected from Admiralty Bay in this study and by Sanders et al. (2010) were greater than those measured at other locations adjacent to Antarctica. The different range in values obtained for different regions of Antarctica may be explained by the impact of ice-cover during a great part of

Table 2
Range, mean, standard deviation and median of activity concentrations for ^{137}Cs (Bq kg^{-1}) in the sediments profiles of Admiralty Bay (Antarctica).

Profile	Range of ^{137}Cs activity (Bq kg^{-1})	Mean and standard deviation of ^{137}Cs activity (Bq kg^{-1})	Median of ^{137}Cs activity (Bq kg^{-1})
Arctowski Station (ARC)	1.34–3.10	2.06 ± 0.57	1.88
Botany Point (BOT)	0.84–4.52	2.76 ± 1.02	2.72
Ferraz Station (FER)	1.43–7.09	4.28 ± 1.78	4.61
Steinhouse (STE)	2.39–6.85	4.52 ± 1.05	4.56
Ulmann Point (ULM)	1.02–5.10	2.74 ± 1.29	2.38

Table 3
Comparisons of ^{137}Cs activity levels (in Bq kg^{-1}) in sediments of the Admiralty Bay (Antarctica) with other locations around the world.

Region	Authors	^{137}Cs (Bq kg^{-1})
Admiralty Bay (Antarctica)	This study	0.84–7.09
Admiralty Bay (Antarctica)	Sanders et al. (2010)	2.76–11.17
Ross Sea (Antarctica)	Jia et al. (2000)	0.10–0.96
Italian Antarctic Station	Desideri et al. (2003)	0.14–1.50
Algeria western coast	Noureddine et al. (2006)	0.3–13.1
Brazilian Continental margin	Figueira et al. (2006)	0.30–1.79
Azov Sea (near Black Sea)	Matishov et al. (2002)	1–100
Irish Sea	Jones et al. (1999)	13–4417

the year. ^{137}Cs comes from atmospheric fallout. It is transported through the atmosphere and deposited to the ice. As new ice is continuously formed in Antarctica, ^{137}Cs becomes trapped within it. Later, the radionuclide can be released to the environment when the ice melts, during the austral summer. Therefore, the ice-cover limits the input of elements with atmospheric sources (such as ^{137}Cs and ^{210}Pb) by retaining them in one place, and Admiralty Bay undergoes seasonal melting of winter-accumulated snow between November and March (Setzer et al., 2004; Sanders et al., 2010). The activity concentration of ^{137}Cs in sediments is dependent on the nuclide's residence time in the sediment and in the ice before deposition, and on the length of ice cover.

Fig. 2 shows the ^{137}Cs activity concentrations from the vertical profiles. The values were transformed to reflect the activity per unit of volume of sediment as a requirement for the application of the diffusion–convection model. The difference between activities per unit of mass and per unit of volume is low, as the sediment's air-dry bulk density varied between 0.76 and 0.95 g cm^{-3}.

Measured and modeled profiles showed similar distributions ($r > 0.63$ and $p < 0.05$; Table 4). Sampling point ARC had the lowest ^{137}Cs activity concentrations, most likely as a consequence of location at Ezcurra Inlet, while BOT, FER, STE and ULM are from Martel Inlet. The highest values of ^{137}Cs activity were found in the FER profile. This difference of activities between the inlets within Admiralty Bay was also reported by Godoy et al. (1998b). This variability in activities is due to the fact that Antarctica has different temperatures, currents, and water depths, across the continent (Pourchet et al., 1997). These results show that the radionuclide activities are influenced by the specific characteristics of different regions within Admiralty Bay.

3.2. Reference inventories

With the values presented in Fig. 2, the reference inventory of ^{137}Cs was calculated (Table 4).

The sediments from Antarctica in general have low reference inventories (20 ± 9 Bq m^{-2}) when compared with other regions in the world, such as the Palomares Region in Spain (94 to 748 Bq m^{-2}) (Gascó et al., 1992) and the Baltic Sea (116,000 Bq m^{-2}) (Ilus et al., 1998). This is because the ^{137}Cs in Admiralty Bay has come solely from fallout from nuclear tests done in the mid 1900s and the sedimentation rates of most high latitude aquatic systems are less affected by human activities (Pienitz et al., 2004).

In low sedimentation rate systems, such as Admiralty Bay, the ^{137}Cs reference inventory is likely to be low, as the integrated presence of ^{137}Cs in a sediment profile reflects spatial differences in sedimentation rates (Ligero et al., 2005). This is verified by the values of the sedimentation rate (ν) that were estimated by the diffusion–convection model provided in Table 4 and supported by a ^{137}Cs mean sedimentation rate of 0.24 cm y^{-1} reported for the area (Ribeiro et al., 2011). This effect can be observed in the reference inventory within Martel Inlet, which has higher sedimentation rates (from profiles of BOT and STE) when compared to a point in another inlet in the bay (profile ARC). This highlights the importance of applying the MDC when assessing an environmental process such as sedimentation with ^{137}Cs as a tracer, because all these parameters (inventory, sedimentation rate) can only be evaluated by a model that integrates the main parameters affecting ^{137}Cs behavior.

The FER profile is peculiar in that its sedimentation rate value, as estimated by the MDC, is much lower than those calculated for BOT and STE, even though they are in the same area. This value can be explained by other factors, such as the sediment grain size, which can influence ^{137}Cs accumulation and hence affect the results, as this parameter is not accounted for within the model. Berbel (2008) reported that in the area around Ferraz Station fine-grained sediments predominate, which causes a higher accumulation of radionuclides.

3.3. Model of diffusion–convection

Regarding the model of diffusion–convection as a whole, the adjusted curve of the model is a good fit for the ^{137}Cs activity profile, as observed in the associated X^2 values and r values (Table 4). The X^2 values vary between 0.17 and 0.89 in the profiles. This can be taken,

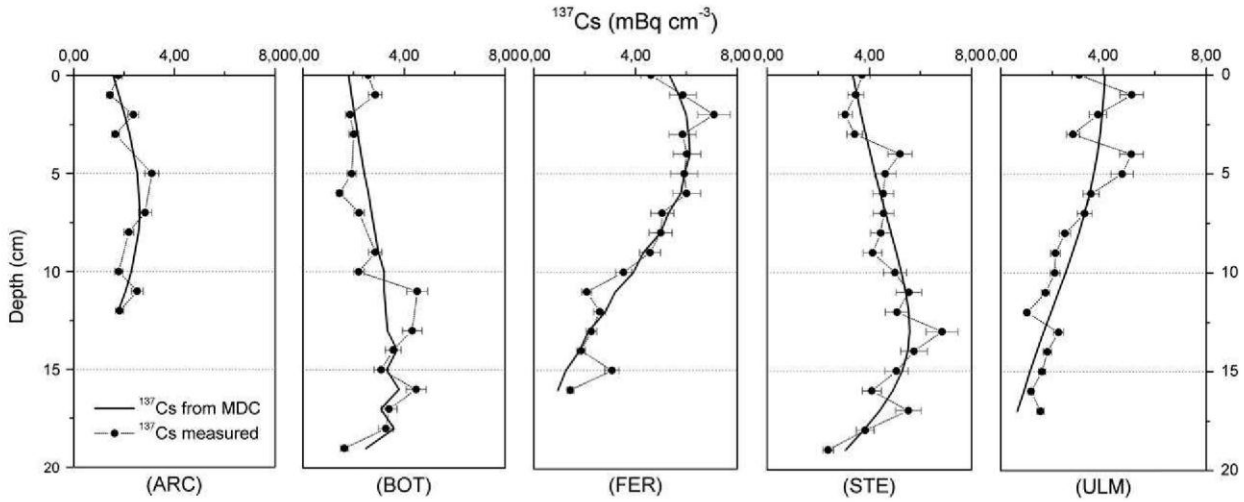

Fig. 2. Vertical distribution of ^{137}Cs (in mBq cm^{-3}) in the profiles of Admiralty Bay (Antarctica). The circles represent the measured values through gamma spectrometry with associated error of the determination, and the continuous line represents the activity calculated with the model of diffusion–convection (MDC). (ARC) Arctowski Station, (BOT) Botany Point, (FER) Ferraz Station, (STE) Steinhouse, (ULM) Ulmann Point.

Table 4
Reference inventories (in Bq m^{-2}) and parameters of the model of diffusion–convection of ^{137}Cs vertical distribution (with X^2 adjustment value and Pearson's r correlation coefficient between modeled and observed profiles) in marine sediments of Admiralty Bay (Antarctica). The model parameters are: local sedimentation rate (ν), vertical diffusion coefficient of ^{137}Cs (D), initial input of ^{137}Cs (C_0) and global ^{137}Cs half-life ($T^T_{1/2}$).

Profile	Reference inventory (Bq m^{-2})[a]	Model of diffusion–convection of ^{137}Cs					
		ν (cm y^{-1})	D ($cm^2 y^{-1}$)	C_0 (mBq cm^{-3})	$T^T_{1/2}$ (y)	X^2	r
Arctowski Station (ARC)	10.73 ± 2.07	0.22	0.27	16.34	12.73	0.89	0.63
Botany Point (BOT)	14.03 ± 3.71	0.48	0.26	16.41	13.51	0.67	0.67
Ferraz Station (FER)	33.76 ± 14.02	0.14	0.42	35.24	15.78	0.17	0.93
Steinhouse (STE)	19.68 ± 8.22	0.42	0.04	21.04	16.24	0.44	0.80
Ulmann Point (ULM)	22.97 ± 6.23	0.23	0.36	10.86	30.28	0.43	0.81
Mean:	20.23	0.30	0.27	19.98	17.71		
Standard deviation:	8.94	0.14	0.15	9.26	7.18		

[a] Inventory values represented in the form (mean ± determination error).

when compared with the results of r, as a measurement of the accuracy of reproduction of the modeled data when compared to the observed values. The lower X^2 value the stronger the statistical similarity between modeled and observed data, and also the higher the r value. The values of 1963s ^{137}Cs input C_0 corroborate the low calculated reference inventory; Fig. 3 presents the relation between these two data. There was a significant ($p<0.05$) correlation between the reference inventory and C_0, as the low presence of ^{137}Cs in this environment (expressed as C_0) results in a low inventory. Profile ULM is an exception to this trend and thus was not considered in the correlation calculation. There could be several reasons for the lower C_0 (10.86 mBq cm^{-3}) value of ULM profile, such as episodic events of iceberg scour (when an iceberg cut a ridge of several meters deep in the sediment that can severely alter deposition patterns). Accordingly, as the Antarctic bottom is very irregular due to complex iceberg and glacier movements, and the ULM profile could have presented been influenced by this.

Both the model calculated coefficient of diffusion D and the global half-life time $T^T_{1/2}$ values for ^{137}Cs behavior in coastal sediments are similar to those reported in the literature by Ligero et al. (2005) (D between 0.05 and 0.73) and Ligero et al. (2010) (D between 0.06 and 0.64). The coefficient of diffusion in the model represents the phenomenon of ^{137}Cs activity as solely diffusion, primarily in the interstitial or pore water, as this element is quite soluble in water similar to other alkali metals. Once in the water ^{137}Cs can be become bioavailable, thus understanding diffusion is relevant for bioavailability studies.

The global half-time ($T^T_{1/2}$ in Table 4) quantifies differences in ^{137}Cs half-life (of about 30 years) caused by its residence time in water column and ice, in the case of Antarctica, before deposition to the sedimentary compartment. When $T^T_{1/2}$ is lower than $T_{1/2}$, the nuclide remained for a period of time in water/ice before it was input into the sediments. This is the case for four of the sediment profiles (ARC, BOT, FER and STE). The case when $T^T_{1/2}$ is similar to $T_{1/2}$ (for ULM profile) represents a negligible effect of residence time in the water/ice before deposition in sediments when compared to the radioactivity decay. This parameter shows that the ice cover can limit the input of atmospheric-originated radionuclides, as above mentioned. Also, as the signal of seasonal ice cover variations cannot be studied with the resolution of this work (at a 0.30 cm y^{-1} mean sedimentation rate a 1 cm layer contains 3 years and several months of deposition) the global half-life is a way to calculate this.

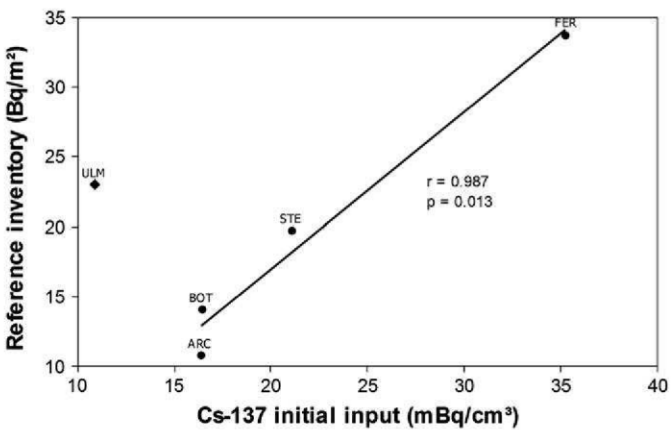

Fig. 3. Dispersion plot and regression graph between the reference inventory (in Bq m^{-2}) and the ^{137}Cs initial input C_0 (in mBq cm^{-3}) of the profiles of Admiralty Bay (Antarctica). Values of Pearson correlation coefficient (r) and associated p-value ($\alpha = 0.05$). Profile ULM considered an outlier for both regression and correlation.

4. Conclusions

By means of gamma-ray spectrometry, the reference inventory of ^{137}Cs activity in Admiralty Bay (Antarctica) of 20.23 ± 8.94 Bq m^{-2} was found to represent low ambient activity levels as expected from the global fallout of past nuclear testing. There are spatial differences in the ^{137}Cs inventory which are most likely due to temporal variations in sedimentation rates and spatial variations in sediment grain size and ice cover (in the case of Antarctica), as ice formation, movement and melting is one of the most important phenomena in Antarctica, affecting sedimentation patterns (Harris and O'Brien, 1998; Squyres et al., 1991), benthos (Gutt, 2001) and water mass formation and circulation (Dinniman et al., 2007). The ^{137}Cs model of diffusion–convection was found to useful in predicting this nuclide's environmental behavior in marine sediments. An analysis of parameters influencing the behavior of this isotope resulted in a successful model fit as observed in the X^2 values and the relationship between the ^{137}Cs inventory and the initial ^{137}Cs input into the system (C_0).

Furthermore, the effects of diffusion and residence time in different environmental compartments were shown to be relevant when studying ^{137}Cs in Admiralty Bay. The applied model also provided local sedimentation rates for this coastal system that are similar to those in the published literature.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Antártico de Pesquisas Ambientais (CNPq no 574018/2008-5 and FAPERJ no 16/170.023/2008) and the Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) for financial support through the grant provided by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and the logistical support from the Comissão Interministerial para Recursos do Mar (CIRM), the Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) and the Ministério do Meio Ambiente (MMA).

References

Ajayi IR, Raji AT. Evaluation of the ^{137}Cs activity–depth profiles by the diffusion–convection model. Int J Phys Sci 2010;5(2):154–7.

Ayesteran I. The second Copernican revolution in the Anthropocene: an overview. Rev Int Sosten Tecnol Humanismo 2008;3:145–57.

Baskaran M, Aslbill S, Santschi P, Brooks J, Champ M, Adkinson D, et al. Pu, ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in Russian Arctic sediments. Earth Planet Sc Lett 1996;140:243–57.

Berbel GBB. Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e plataforma continental sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (região antártica) considerando suas relações biogeoquímicas. PhD thesis, University of São Paulo, 2008.

Burton JD. Radioactive nuclides in the marine environment. In: Riley JP, Skirrow GS, editors. Chemical oceanography. London: Academic Press; 1975.

Crutzen PJ. Geology of mankind. Nature 2002;415:23.

Desideri D, Giuliani S, Testa C, Triulzi C. ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{238}Pu and ^{241}Am levels in terrestrial and marine ecosystems around the Italian base in Antarctica. J Radioanal Nucl Chem 2003;258(2):221–5.

Dinniman MS, Klinck JM, Smith Jr WO. Influence of sea ice cover and icebergs on circulation and water mass formation in a numerical model of the Ross Sea, Antarctica. J Geophys Res 2007;112:110–3.

Figueira RCL. Inventário de radionuclídeos artificiais em água do mar e sedimentos da costa sul do Brasil. PhD thesis, University of São Paulo, 2000.

Figueira RCL, Tessler MG, Mahiques MM, Cunha IIL. Distribution of ^{137}Cs, ^{238}Pu and $^{239+240}$Pu in sediments of the southeastern Brazilian shelf–SW Atlantic margin. Sci Total Environ 2006;357:146–59.

Filgueiras VL, Campos LS, Lavrado HP, Frensel R, Pollery RCG. Vertical distribution of macrobenthic infauna from the shallow sublittoral zone of Admiralty Bay, King George Island,Antarctica. Polar Biol 2007;30:1439–47.

Gascó C, Romero L, Mingarro E, Lobo AM. Geochemical aspects and distributions of long-lived radionuclides in marine sediments from Palomares. J Radioanal Nucl Chem 1992;161(2):389–400.

Giuliani S, Triulzi C, Vaghi M. Anthropogenic radionuclides in plants, animals and the environments in Antarctica. Morskij Ekologichnij Zhurnal 2003;2(2):5-15.

Godoy JM, Schuch LA, Nordemann DJR, Reis VRG, Ramalho M, Recio JC, et al. ^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb and ^{40}K concentrations in Antarctic soil, sediment and selected moss and lichen samples. J Environ Radioact 1998a;41:33–45.

Godoy JM, Schuch LA, Nordermann DJR, Reis VRG, Ramalho M, Recio JC, et al. ^{137}Cs, ^{226,228}Ra, ^{210}Pb and ^{40}K concentrations in Antarctic soil, sediment and selected moss and lichen samples. J Environ Radioactiv 1998b;41:33–45.

Gulin SB, Stokozov NA. ^{137}Cs concentrations in Atlantic and western Antarctic surface water: results of the 7th Ukrainian Antarctic Expedition. J Environ Radioactiv 2005;83:1–7.

Gutt J. On the direct impact of ice on marine benthic communities, a review. Polar Biol 2001;24:553–64.

Harris PT, O'Brien PE. Bottom currents, sedimentation and ice-sheet retreat facies successions on the Mac Robertson shelf, East Antarctica. Mar Geol 1998;151(1–4): 47–72.

Ilus E, Mattila I, Ikaheimonen TK, Kankaanpaa H, Laine A. Caesium-137 in sediments of the northern Baltic Sea since the Chernobyl accident. IAEA-SM-354/64P Proceedings; 1998.

Jia G, Triulzi C, Marzano FN, Belli M, Vaghi M. The fate of plutonium, ^{241}Am, ^{90}Sr and ^{137}Cs in the Antarctic ecosystem. Antarct Sci 2000;12(2):141–8.

Jones DG, Roberts PD, Strutt MH, Higgo JJ, Davis JR. Distribution of ^{137}Cs and inventories of ^{238}Pu, $^{239+240}$Pu, ^{241}Am and ^{137}Cs in Irish Sea intertidal sediments. J Environ Radioactiv 1999;44:159–89.

Ligero RA, Barrera M, Casas-Ruiz M. Levels of ^{137}Cs in muddy sediments on the seabed in the Bay of Cádiz (Spain). Part II. Model of vertical migration of ^{137}Cs. J Environ Radioactiv 2005;80:87-103.

Ligero RA, Casas-Ruiz M, Barrera M, Barbero L, Meléndez MJ. An alternative radiometric method for calculating the sedimentation rates: application to an intertidal region (SW of Spain). Appl Radiat Isot 2010;68:1602–9.

Loughran RJ, Pennock DJ, Walling DE. Spatial distribution of caesium-137. In: Zapata F, editor. Handbook for the assessment of soil erosion and sedimentation using environmental radionuclides. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 2002. p. 97-109.

Maenhaut W, Zoller WH, Duce RA, Huffman GL. Concentration and size distribution of particulate elements in the South Polar atmosphere. J Geophys Res 1979;84:2421–31.

Martins CC, Bícego MC, Rose NL, Taniguchi S, Lourenço RA, Figueira RCL, et al. Historical Record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Environ Pollut 2010;158:192–200.

Marzano FN, Fiori F, Jia JG, Chantore M. Anthropogenic radionuclides bioaccumulation in Antarctic marine fauna and its ecological relevance. Polar Biol 2000;23:753–8.

Matishov GG, Matishov DG, Namjatov AN, Carroll J, Dahle S. Artificial radionuclides in sediments of the Don River Estuary and Azov Sea. J Environ Radioactiv 2002;59: 309–27.

Mietelski JW, Olech MA, Sobiech-Matura K, Howard BJ, Gaca P, Zwolak M, et al. ^{137}Cs, ^{40}K, ^{238}Pu, $^{239+240}$Pu and ^{90}Sr in biological samples from King George Island (Southern Shetlands) in Antarctica. Polar Biol 2008;31:1081–9.

Montone RC, Taniguchi S, Weber RR. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Mar Pollut Bull 2001;42(7):611–4.

Noureddine A, Menacer M, Boudjenoun R, Benkrid M, Boulahdid M, Kadi-hanifi M, et al. ^{137}Cs in seawater and sediment along the Algerian coast. Radioactiv Environ 2006;8:156–64.

Picciotto EE, Wilgain SE. Fission products in Antarctic snow: a reference level for measuring accumulation. J Geophys Res 1963;68(21):5965–72.

Pichlmaier M, Aquino FE, Silva CS, Braun M. Suspended sediments in Admiralty Bay, King George Island (Antarctica). Braz Antarct Res 2004;4:77–85.

Pienitz R, Douglas MSV, Smol JP. Paleolimnological research in polar regions: an introduction. In: Pienitz R, Douglas MSV, Smol JP, editors. Long-term environmental change in Arctic and Antarctic lakes. Dordrecht: Springer; 2004. p. 1-17.

Pourchet M, Bartarya SK, Maignan M, Jouzel J, Pinglot JF, Aristarain AJ, et al. Distribution and fall-out of ^{137}Cs and other radionuclides over Antarctica. J Glaciol 1997;43(145): 435–45.

Putyrskaya V, Klemt E. Modeling ^{137}Cs migration processes in lake sediments. J Environ Radioactiv 2007;96:54–62.

Rakusa-Suszczewski S. Environmental conditions and the functioning of Admiralty Bay (South Shetland Islands) as part of the near shore Antarctic ecosystem. Polar Res 1980;1(1):11–27.

Ribeiro AP, Figueira RCL, Martins CC, Silva CRA, França EJ, Bícego MC, et al. Arsenic and trace metals contents in sediment profiles from the Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Mar Pollut Bull 2011;62:192–6.

Saito RT, Figueira RCL, Tessler MG, Cunha IIL. ^{210}Pb and ^{137}Cs geochronologies in the Cananéia-Iguape Estuary (São Paulo, Brazil). J Radioanal Nucl Ch 2001;249(1): 257–61.

Sanders CJ, Santos IR, Patchineelam SR, Schaefer C, Silva-Filho EV. Recent ^{137}Cs deposition in sediments of Admiralty Bay, Antarctica. J Environ Radioactiv 2010;101:421–4.

Schellnhuber HJ. 'Earth system' analysis and the second Copernican revolution. Nature 1999;402:19–23.

Schellnhuber HJ, Crutzen PJ, Clark WC, Hunt J. Earth system analysis for sustainability. Environment 2005;47(8):10–25.

Schüller P, Bunzl K, Voigt G, Handl J, Ellies A, Castillo A. Global fallout, ^{137}Cs accumulation and vertical migration in selected soils from South Patagonia. Radiat Environ Biophys 2002;41:295–302.

Setzer AW, Oliveira MR, Francelino MR, Schaefer CEGR, Costa LM, Bremer UF. Regime climático na Baía do Almirantado: relações com o ecossistema terrestre. In: Schaefer CEGR, Francelino MR, Simas FNB, Albuquerque-Filho MR, editors. Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica marinha, Baía do Almirantado, Ilha Rei George. Viçosa: NEPUT; 2004. p. 1–7.

Squyres SW, Andersen DW, Nedell SS, Wharton Jr RA. Lake Hoare, Antarctica: sedimentation through a thick perennial ice cover. Sedimentology 1991;38:363–79.