AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS DISTRIBUIÇÕES DOS RADIONUCLÍDEOS
NATURAIS U-238, Th-234, Ra-226, Ra-228, Pb-210 E Po-210 NO
ESTREITO DE BRANSFIELD, PENÍNSULA ANTÁRTICA**

FLÁVIA VALVERDE LAPA

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Joselene de Oliveira**

**São Paulo
2013**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS DISTRIBUIÇÕES DOS RADIONUCLÍDEOS
NATURAIS U-238, Th-234, Ra-226, Ra-228, Pb-210 E Po-210 NO
ESTREITO DE BRANSFIELD, PENÍNSULA ANTÁRTICA**

FLÁVIA VALVERDE LAPA

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Joselene de Oliveira**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2013

Dedico este trabalho à minha amada família,

Pai, Mãe e irmãs, por todo amor e união.

Vocês representam o meu melhor.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me acompanhar e amparar em todos os momentos felizes, tristes e, principalmente, naqueles em que estive distante. Obrigada pela tua presença em minha vida.

À minha amada família, pais, Ronaldo e Maria Aparecida, e irmãs, Carla e Fernanda, por todo amor, dedicação, apoio, incentivo e companheirismo. Agradeço-os também pelos ensinamentos e questionamentos sobre a vida, ética e valores.

Pais e irmãs, somos diferentes ao mesmo tempo somos iguais, vivemos nossas vidas de forma independente ao mesmo tempo vivemos nossas vidas como se fosse uma única vida, nos conhecemos apenas pelo olhar, ficamos felizes pelas nossas conquistas e sofremos pelas nossas derrotas, sempre foi assim, uma família unida. Com vocês descobri o significado de amor e família. E essa é a melhor família que eu poderia ter, amo-os incondicionalmente.

À minha orientadora Dra. Joselene de Oliveira, pelo aprendizado, orientação e dedicação a nosso trabalho, por toda compreensão e confiança, por compartilhar experiências que vão além de um simples laboratório. Obrigada pela nossa amizade e carinho que cresceu e se fortaleceu no decorrer deste trabalho. Sou grata por ter tido a oportunidade de conviver com você.

À Alice Miranda Ribeiro Costa, amiga querida, por todo auxílio, questionamentos, contribuições e discussões referentes à nossa pesquisa. Obrigada por tudo, pelas conversas, descontrações, por compartilhar inseguranças e por estar sempre presente. O segredo da nossa amizade é que duplicamos as alegrias e dividimos as tristezas, que continue sempre assim.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), pela infraestrutura acadêmica, laboratórios e equipamentos disponíveis.

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento do Projeto CARBOTHORIUM – Edital MCT/CNPq nº23/2009 – PROANTAR – Processo nº557125/2009-0 e pela concessão da bolsa em nível de Mestrado – Processo nº159119/2010-3.

À marinha, pela oportunidade de realizar pesquisa científica em um local tão hostil de maneira segura. Agradeço toda tripulação do Navio de Apoio Oceanográfico Ary Rongel pela dedicação e comprometimento com a pesquisa, por todo cuidado e respeito com o material de trabalho, e acima de tudo, pela preocupação, bem-estar e segurança que tiveram com a equipe durante o período em que estive embarcada.

Ao Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA) da Gerência de Metrologia das Radiações (GMR) do IPEN, pela infraestrutura e pelos laboratórios, os quais foram fundamentais no desenvolvimento e sucesso da pesquisa.

À Dra. Celina Lopes Duarte do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN, por disponibilizar seu tempo e atenção para a realização da extração de carbono por ultrassom.

À Dra. Elaine Arantes Jardim Martins do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN, pela disponibilidade, comprometimento, atenção e dedicação na realização das análises de carbono.

À Dra. Cátia Heloisa Resignoli Saueia, por ter me dado à oportunidade de iniciar na área acadêmica.

À Lucilaine Silva Francisconi, amiga querida, pelo período em que trabalhamos juntas, pelas conversas, risadas, companhia e, por compartilhar dúvidas e inseguranças. Obrigada pela nossa amizade.

Ao Dr. Lucio Leonardo, por toda amizade e carinho, pelas análises de ^{210}Po , conversas e discussões sempre pertinentes e muitas vezes engraçadas, pelas preocupações e contribuições. Obrigada por sempre me ouvir, por compartilhar conversas, experiências e boas risadas.

Ao Dr. Paulo Sérgio Cardoso da Silva, pela amizade e carinho, por estar sempre disposto a ensinar e auxiliar independentemente da circunstância. Obrigada pelas discussões e contribuições a nível científico, profissional e pessoal, e pelas conversas descontraídas.

À Dra. Sandra Regina Damatto, por toda amizade e carinho, pelas análises de ^{210}Po e ensinamentos obtidos durante a iniciação científica. Obrigada pelas conversas, contribuições e preocupações.

Aos colegas do LRA, Dr. Ademair de Oliveira Ferreira, Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequillo, Camila Dias Cazula, Dra. Erika Reyes Molina, Lívia Fernandes Barros, Luciano Hasimoto Malheiro, MSc. Marcelo Bessa Nisti, Dr. Marcelo Francis Máduar, MSc. Marcos Medrado de Alencar, MSc. Paulo René Nogueira, Raquel Bovolini, MSc. Reginaldo Ribeiro de Aquino, Michelle e Sandro. Agradeço a todos pela convivência e amizade, e por fazerem parte da minha vida acadêmica e/ou pessoal.

Às pessoas não citadas, porém não menos importantes, que de alguma maneira passaram pela minha vida e contribuíram para o meu crescimento pessoal e/ou profissional.

Sentirei saudades de todos, de cada instante. Saudade é o amor que fica.

“Pior do que passar frio, subindo e descendo ondas (...), seria não ter chegado até aqui. Ou nunca ter deixado as águas quentes e confortáveis (...). Mesmo que fosse apenas para descobrir o quanto elas eram quentes e confortáveis. Eu sentia um estranho bem-estar ao contornar gelos tão longe de casa.

Hoje entendo bem (...) um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas próprias árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar do calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser. Que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver. (...) ‘Não adianta, não serve para nada, é preciso ir ver’. (...) Pura verdade, o mundo na TV é lindo, mas serve para pouca coisa. É preciso questionar o que se aprendeu. É preciso ir tocá-lo.”

**EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS DISTRIBUIÇÕES DOS RADIONUCLÍDEOS
NATURAIS ^{238}U , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb E ^{210}Po NO ESTREITO DE
BRANSFIELD, PENÍNSULA ANTÁRTICA**

Flávia Valverde Lapa

RESUMO

Pesquisas versando sobre a distribuição de radionuclídeos naturais na Antártica são raras e desta forma, há grande interesse em se conhecer sua ocorrência e os fatores envolvidos com sua mobilização, transferência e acúmulo neste ambiente extremamente frágil. Os radionuclídeos naturais têm sido intensamente utilizados como traçadores no meio ambiente oceânico, auxiliando na compreensão de processos como afundamento, remoção e ressuspensão de partículas, mistura de massas d'água e circulação oceânica. O ^{234}Th ($t_{1/2} = 24,1$ dias) é um radionuclídeo partícula-reativo produzido continuamente na água do mar pelo decaimento radioativo de seu precursor solúvel e de caráter conservativo com a salinidade ^{238}U ($t_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ anos). Como apresenta meia-vida relativamente curta, o ^{234}Th é apropriado para quantificar processos que ocorrem em escala de tempo de dias a semanas. O desequilíbrio $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ nas águas superficiais do oceano tem sido utilizado para determinar o fluxo de carbono orgânico que afunda via material particulado. O fluxo de partículas produtivas biologicamente para além da zona eufótica no Oceano Austral tem destaque especial devido à sua importância no controle das concentrações de CO_2 na atmosfera. Os radionuclídeos ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,3$ anos) e ^{210}Po ($t_{1/2} = 138$ dias) também são partícula-reativos. O desequilíbrio $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ tem sido

utilizado para estimar os fluxos de partículas exportadas no oceano em uma escala de tempo de várias semanas. Os isótopos de Ra de meias-vidas longas, ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1.600$ anos) e ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,75$ anos) são solúveis na água do mar exibem propriedades únicas que os tornam bons traçadores de massas d'água. Este trabalho teve por objetivos estudar as distribuições dos radionuclídeos naturais ^{238}U , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e ^{210}Po no Estreito de Bransfield, durante duas campanhas realizadas no Verão Austral de 2011 (OPERANTAR XXIX e XXX).

TEMPORAL EVOLUTION OF NATURAL RADIONUCLIDES DISTRIBUTIONS
²³⁸U, ²³⁴Th, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²¹⁰Pb AND ²¹⁰Po IN THE BRANSFIELD
 STRAIT, ANTARTICA PENINSULA

Flávia Valverde Lapa

ABSTRACT

Research on the distribution of natural radionuclides in Antarctica is rare and thus, there is great interest in to know their occurrence and factors related to its mobilization, transference and accumulation in this extremely fragile environment. Natural radionuclides have been used intensively as tracers in the ocean, helping to better understand processes as sinking and particle resuspension, water masses mixture and oceanic circulation. ²³⁴Th ($t_{1/2} = 24.1$ days) is a particle-reactive radionuclide produced continuously in seawater by the decay of its soluble precursor conservative with salinity ²³⁸U ($t_{1/2} = 4.5 \cdot 10^9$ years). Since ²³⁴Th presents relatively short half-life, it is used to quantify processes that occur in temporal scale varying from days to weeks. The disequilibrium ²³⁴Th/ ²³⁸U in the surface ocean has been applied to estimate carbon fluxes exported via sinking material. The flux of particles biologically productive out of the euphotic zone in the Southern Ocean has special attention due to its importance in the control of CO₂ atmospheric concentrations. The radionuclides ²¹⁰Pb ($t_{1/2} = 22.3$ years) and ²¹⁰Po ($t_{1/2} = 138$ days) are also particle-reactive. The disequilibrium ²¹⁰Po/ ²¹⁰Pb has been used to estimate fluxes of particles exported in the ocean in the time scale of weeks. The long-lived Ra isotopes, ²²⁶Ra ($t_{1/2} = 1,600$ years) and ²²⁸Ra ($t_{1/2} = 5.75$ years) are soluble in seawater, presenting unique properties that make them excellent tracers of water masses. This research work had the aim to

study the distributions of natural radionuclides ^{238}U , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in the Bransfield Strait during 2 samplings carried out in the 2011 Austral Summer (OPERANTAR XXIX and XXX).

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Antártica	01
1.2. Processos físicos e biológicos marinhos	03
1.2.1. Circulação termohalina	04
1.2.2. Ciclo do carbono	06
1.3. Distribuição dos radionuclídeos naturais no oceano	09
1.3.1. Radionuclídeos naturais partícula-reativos	11
1.3.1.1. Tório	11
1.3.1.2. Chumbo	13
1.3.1.3. Polônio	13
1.3.2. Radionuclídeos naturais solúveis	14
1.3.2.1. Urânio	14
1.3.2.2. Rádio	15
1.4. Desequilíbrio isotópico de $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ no oceano e suas aplicações	16
2. OBJETIVO	21
3. ÁREA DE ESTUDO	22
4. MATERIAS E MÉTODOS	28
4.1. Amostragem	28
4.1.1. Amostragem para determinação de ^{234}Th total	32

4.1.2. Amostragem para determinação de ^{210}Po e ^{210}Pb particulado.....	32
4.1.3. Amostragem para determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra	33
4.1.4. Amostragem para análises complementares.....	33
4.1.5. Dificuldades da amostragem.....	34
4.2. Determinação radioquímica de ^{234}Th total em amostras de água do mar.....	35
4.2.1. Princípio do método.....	35
4.2.2. Procedimento radioquímico.....	36
4.2.3. Cálculo da concentração de atividade de ^{234}Th total.....	38
4.2.4. Validação da metodologia para determinação de ^{234}Th total.....	39
4.3. Estimativa das concentrações de ^{238}U em amostras de água do mar a partir da correlação com a salinidade.....	42
4.4. Determinação radioquímica de ^{210}Po em amostras de água do mar.....	42
4.4.1. Princípio do método.....	42
4.4.2. Procedimento radioquímico utilizado para a determinação de ^{210}Po nas amostras da Operantar XXIX (Damatto <i>et al.</i> , 2009).....	43
4.4.3. Procedimento radioquímico utilizado para a determinação sequencial de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ nas amostras da Operantar XXX (Nieri Neto, 1996).....	45
4.4.4. Cálculo da concentração de atividade de ^{210}Po	50
4.4.4.1. Determinação da eficiência de contagem alfa para a quantificação de ^{210}Po	50
4.4.4.2. Determinação da curva de calibração canal x energia.....	51
4.4.4.3. Determinação da radiação de fundo.....	52
4.4.4.4. Determinação do rendimento químico.....	52
4.4.4.5. Determinação do limite inferior de detecção (LID).....	53
4.4.4.6. Validação da metodologia para determinação de ^{210}Po	54
4.4.4.7. Cálculo da concentração de atividade de ^{210}Pb	55
4.4.4.8. Determinação da eficiência da contagem beta total de ^{210}Pb	55
4.4.4.9. Determinação da radiação de fundo, rendimento químico gravimétrico e limite inferior de detecção do método.....	56
4.4.4.10. Validação da metodologia sequencial para determinação de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$	57
4.5. Determinação radioquímica de ^{226}Ra e ^{228}Ra em amostras de água do mar.....	57
4.5.1. Princípio do método.....	57
4.5.2. Procedimento radioquímico.....	58

4.5.3. Cálculo da concentração de atividade de ^{226}Ra	60
4.5.4. Estimativa da eficiência da contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra	61
4.5.5. Cálculo da concentração de atividade de ^{228}Ra	62
4.5.6. Cálculo da eficiência da contagem beta total de ^{226}Ra	63
4.5.7. Cálculo da eficiência da contagem beta total de ^{228}Ra	64
4.5.8. Determinação da radiação de fundo, rendimento químico gravimétrico e limite inferior de detecção do método	65
4.5.9. Validação da metodologia para determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra	65
4.6. Determinações complementares	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1. Distribuição superficial	75
5.2. Análise de correlação	92
5.3. Estimativa dos fluxos de POC, ^{234}Th e ^{210}Po exportados via material particulado	104
6. CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1 – Coordenadas geográficas e data da coleta das estações superficiais de água do mar amostradas durante as expedições OPERANTAR XXIX e XXX.....	31
TABELA 2 – Estações superficiais de água do mar que compreendem cada perfil radial horizontal amostrado para a determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra durante a OPERANTAR XXIX.....	32
TABELA 3 – Resultados do exercício de intercomparação da determinação de ^{234}Th em água do mar utilizando-se 3 diferentes métodos.....	41
TABELA 4 – Resultados da validação da metodologia de quantificação do ^{210}Po , pela participação no IAEA-CU-2007-09.....	54
TABELA 5 – Resultados das concentrações de ^{210}Po determinadas no material de referência IAEA-385.....	55
TABELA 6 – Valores das eficiências de contagem beta total para ^{210}Pb	56
TABELA 7 – Valores das eficiências de contagem alfa total para ^{226}Ra	62
TABELA 8 – Valores das eficiências de contagem beta para os filhos do ^{226}Ra	64
TABELA 9 – Valores das eficiências de contagem beta para os filhos do ^{228}Ra	65

TABELA 10 – Dados de distância da costa e profundidade total e, valores de temperatura e salinidade – nas estações da OPERANTAR XXIX	68
TABELA 11 – Dados de distância da costa e profundidade total e, valores de temperatura e salinidade – nas estações da OPERANTAR XXX	69
TABELA 12 – Concentrações de carbono inorgânico (CI), carbono orgânico total (COT) e carbono total (CT) – nas estações da OPERANTAR XXIX	70
TABELA 13 – Concentrações de carbono inorgânico (CI), carbono orgânico total (COT) e carbono total (CT) – nas estações da OPERANTAR XXX	71
TABELA 14 – Concentrações de ^{234}Th total, ^{238}U dissolvido, ^{210}Po particulado e razão de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido – nas estações da OPERANTAR XXIX	72
TABELA 15 – Concentrações de ^{234}Th total, ^{238}U dissolvido, razão de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido, ^{210}Po particulado, ^{210}Pb particulado e razão de atividade $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ – nas estações da OPERANTAR XXX	73
TABELA 16 – Concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ – nas estações da OPERANTAR XXIX	74
TABELA 17 – Concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra , razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ – nas estações da OPERANTAR XXX	74
TABELA 18 – Matriz de correlação dos parâmetros estudados na OPERANTAR XXIX, os valores em destaque apresentaram nível de significância $p < 0,05$	102
TABELA 19 – Matriz de correlação dos parâmetros estudados na OPERANTAR XXX, os valores em destaque apresentaram nível de significância $p < 0,05$	103

TABELA 20 – Estimativas dos fluxos de ^{234}Th removido pelo material particulado ($\text{dpm m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e carbono orgânico particulado (POC) exportado ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e razão $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ total ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) – nas estações da OPERANTAR XXIX.....	106
TABELA 21 – Estimativas dos fluxos de ^{234}Th removido pelo material particulado ($\text{dpm m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e carbono orgânico particulado (POC) exportado ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e razão $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ total ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) – nas estações da OPERANTAR XXX.....	107
TABELA 22 – Estimativas dos fluxos de ^{210}Po removido pelo material particulado ($\text{dpm m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e carbono orgânico particulado (POC) exportado ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e razão $\text{POC}/^{210}\text{Po}$ total ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) – nas estações da OPERANTAR XXX.....	107

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1 – Representação dos processos que controlam o ciclo do carbono, “bomba biológica” e “bomba física”	04
FIGURA 2 – Ciclo global da circulação termohalina	05
FIGURA 3 – Representação simplificada da bomba biológica	07
FIGURA 4 – Séries radioativas naturais do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U	09
FIGURA 5 – Diagrama esquemático do decaimento radioativo e de processos de transporte no oceano e atmosfera que podem ser traçados utilizando radionuclídeos adequados	10
FIGURA 6 – Mapa de localização da área de estudo, o Estreito de Bransfield	22
FIGURA 7 – Mapa da localização dos Mares Weddell e Bellingshausen e das sub-bacias oriental, central e ocidental do Estreito de Bransfield	24
FIGURA 8 – Mapa da circulação superficial ao longo do Estreito de Bransfield com a predominância de Água Zonal Transicional influenciada pelo Mar de Bellingshausen (TBW) e Água Zonal Transicional influenciada pelo Mar de Weddell (TWW)	25
FIGURA 9 – Navio de Apoio Oceanográfico Ary Rongel da Marinha do Brasil	28

- FIGURA 10 – Mapa da localização das estações de amostragem superficial realizadas durante a OPERANTAR XXIX.....29
- FIGURA 11 – Mapa da localização das radiais realizadas durante a OPERANTAR XXIX.....30
- FIGURA 12 – Mapa da localização das estações de amostragem superficial realizadas durante a OPERANTAR XXX.....30
- FIGURA 13 – a) Precipitação das amostras de água do mar; b) Filtragem a vácuo em sistema Manifold; c) Filtros com microprecipitado de MnO_2 ; d) Secagem dos filtros em estufa; e) Resfriamento dos filtros em dessecador; f) Filtros na geometria de contagem; g e h) Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770.....37
- FIGURA 14 – a) Filtragem das amostras a vácuo em sistema Manifold; b) Filtros com material particulado; c) Secagem dos filtros em estufa; d) Pesagem dos filtros em balança analítica; e) Lixiviação dos filtros; f) Abertura total das amostras; g) Banho-maria com agitação constante para deposição espontânea dos isótopos de Po em disco de Ag; h) Amostras de Po depositadas em disco de Ag; i) Espectrômetro alfa de barreira de superfície, modelo *Alpha Analyst* da Canberra.....44
- FIGURA 15 – a) Filtragem a vácuo das amostras em sistema Manifold; b) Filtros com material particulado; c) Secagem dos filtros em estufa; d) Resfriamento dos filtros em dessecador; e) Pesagem dos filtros em balança analítica; f) Lixiviação dos filtros; g) Abertura total das amostras; h) Diluição das amostras com água purificada e adição de reagentes; i) Amostras sob aquecimento em chapa aquecedora; j) Amostras precipitadas com Na_2S 1 M; k) Filtragem a vácuo das amostras em sistema Millipore; l) Dissolução dos filtros sob aquecimento em chapa aquecedora; m e n) Banho-maria com agitação constante para deposição espontânea dos isótopos de Po

em disco de Cu; o) Amostra de Po depositada em disco de Cu; p) Espectrômetro alfa de barreira de superfície, modelo <i>Alpha Analyst</i> da Canberra.....	46
FIGURA 16 – a) Dissolução do PbSO_4 ; b) Precipitação das amostras com Na_2CrO_4 30%; c) Filtragem a vácuo das amostras precipitadas em sistema Millipore; d) Filtros com precipitado de PbCrO_4 ; e) Secagem dos filtros em estufa; f) Resfriamento dos filtros em dessecador; g) Pesagem dos filtros em balança analítica; h) Filtros na geometria de contagem; i e j) Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, Berthold LB 770.....	49
FIGURA 17 – a) Percolação da amostra pela fibra em recipiente vazado b) Tambores para coleta das amostras de água do mar e percolação da amostra pela fibra na coluna; c) Fibras de acrílico impregnada com MnO_2 após percolação das amostras; d) Amostras sob aquecimento em chapa aquecedora para redução do Mn^{+4} a Mn^{+2} ; e) Filtragem das amostras em sistema comum; f) Precipitação das amostras; g) Filtração a vácuo das amostras em sistema Millipore; h e i) Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, Berthold LB 770.....	59
FIGURA 18 – Distribuição superficial de temperatura, em $^{\circ}\text{C}$ – OPERANTAR XXIX	75
FIGURA 19 – Distribuição superficial de temperatura, em $^{\circ}\text{C}$ – OPERANTAR XXX	76
FIGURA 20 – Distribuição superficial de salinidade – OPERANTAR XXIX.....	77
FIGURA 21 – Distribuição superficial de salinidade – OPERANTAR XXX.....	77
FIGURA 22 – Distribuição superficial de carbono inorgânico, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXIX.....	78

FIGURA 23 – Distribuição superficial de carbono inorgânico, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXIX.....	79
FIGURA 24 – Distribuição superficial de carbono orgânico total, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXIX.....	79
FIGURA 25 – Distribuição superficial de carbono orgânico total, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXX.....	80
FIGURA 26 – Distribuição superficial de carbono total, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXIX.....	80
FIGURA 27 – Distribuição superficial de carbono total, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXX.....	81
FIGURA 28 – Distribuição superficial de ^{234}Th total, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXIX.....	82
FIGURA 29 – Distribuição superficial de ^{234}Th total, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXX.....	82
FIGURA 30 – Distribuição superficial de ^{238}U dissolvido, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXIX.....	83
FIGURA 31 – Distribuição superficial de ^{238}U dissolvido, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXX.....	83
FIGURA 32 – Distribuição superficial da razão de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido – OPERANTAR XXIX.....	85
FIGURA 33 – Distribuição superficial da razão de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido – OPERANTAR XXX.....	85
FIGURA 34 – Distribuição superficial de ^{210}Po particulado, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXIX.....	86

FIGURA 35 – Distribuição superficial de ^{210}Po particulado, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXX.....	87
FIGURA 36 – Distribuição superficial de ^{210}Pb particulado, em dpm L^{-1} , – OPERANTAR XXX.....	88
FIGURA 37 – Distribuição superficial da razão de atividade $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ – OPERANTAR XXX.....	88
FIGURA 38 – Distribuição superficial de ^{226}Ra , em $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ – OPERANTAR XXX.....	89
FIGURA 39 – Distribuição superficial de ^{228}Ra , em $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ – OPERANTAR XXX.....	90
FIGURA 40 – Distribuição superficial da razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ – OPERANTAR XXX.....	91
FIGURA 41 – Distribuição superficial da razão de atividade $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ – OPERANTAR XXX.....	91
FIGURA 42 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L^{-1}) em função da concentração de atividade de ^{238}U (dpm L^{-1}); b) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L^{-1}) em função da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L^{-1}); c) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb ($\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) em função da concentração de atividade de ^{226}Ra ($\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$); d) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra ($\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) em função da concentração de atividade de ^{226}Ra ($\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$)	93
FIGURA 43 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L^{-1}) em função da profundidade total (m); b) Correlação da concentração de atividade de ^{238}U (dpm L^{-1}) em função da profundidade total (m); c) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L^{-1}) em função da distância da costa (km); d) Correlação da concentração	

de atividade de ^{238}U (dpm L^{-1}) em função da distância da costa (km)
 94

FIGURA 44 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L^{-1}) em função da profundidade total (m); b) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L^{-1}) em função da profundidade total (m); c) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L^{-1}) em função da distância da costa (km); d) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L^{-1}) em função da distância da costa (km)..... 95

FIGURA 45 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L^{-1}) em função da profundidade total (m); b) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra (dpm 100 L^{-1}) em função da profundidade total (m); c) Correlação da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L^{-1}) em função da distância da costa (km); d) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra (dpm 100 L^{-1}) em função da distância da costa (km)..... 96

FIGURA 46 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L^{-1}) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$); b) Correlação da concentração de atividade de ^{238}U (dpm L^{-1}) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$); c) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L^{-1}) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$); d) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L^{-1}) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$); e) Correlação da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L^{-1}) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$); f) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra (dpm 100 L^{-1}) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
 97

FIGURA 47 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L^{-1}) em função da salinidade; b) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L^{-1}) em função da salinidade; c) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L^{-1}) em função da salinidade; d) Correlação da concentração de atividade de ^{226}Ra

(dpm 100 L⁻¹) em função da salinidade; e) Correlação da concentração de atividade de ²²⁸Ra (dpm 100 L⁻¹) em função da salinidade..... 98

FIGURA 48 – a) Correlação da concentração de atividade de ²³⁴Th (dpm L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); b) Correlação da concentração de atividade de ²³⁸U (dpm L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); c) Correlação da concentração de atividade de ²³⁴Th (dpm L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹); d) Correlação da concentração de atividade de ²³⁸U (dpm L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹)..... 99

FIGURA 49 – a) Correlação da concentração de atividade de ²¹⁰Po (dpm L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); b) Correlação da concentração de atividade de ²¹⁰Pb (dpm L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); c) Correlação da concentração de atividade de ²¹⁰Po (dpm L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹); d) Correlação da concentração de atividade de ²¹⁰Pb (dpm L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹)..... 100

FIGURA 50 – a) Correlação da concentração de atividade de ²²⁶Ra (dpm 100 L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); b) Correlação da concentração de atividade de ²²⁸Ra (dpm 100 L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); c) Correlação da concentração de atividade de ²²⁶Ra (dpm 100 L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹); d) Correlação da concentração de atividade de ²²⁸Ra (dpm 100 L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹)..... 101

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

AQCS – *Analytical Quality Control Services*

CCA – Corrente Circumpolar Antártica

CHM – Centro de Hidrografia da Marinha

CI – Carbono Inorgânico

CIRM – Comissão Interministerial para os Recursos do Mar

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

COT – Carbono Orgânico Total

CQMA – Centro de Química e Meio Ambiente

CT – Carbono Total

CTD – Equipamento eletrônico utilizado para medida simultânea de salinidade, temperatura e profundidade da área estudada

EACF – Estação Antártica Comandante Ferraz

EB – Estreito de Bransfield

EDTA – Ácido etileno diaminotetraacético

GMR – Gerência de Metrologia das Radiações

HNLC – *High Nutrient Low Chlorophyll*

IAEA – *International Atomic Energy Agency*

ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IRD – Instituto de Radioproteção e Dosimetria

LAQA – Laboratório de Análises Química e Ambiental

LID – Limite Inferior de Detecção

LRA – Laboratório de Radiometria Ambiental

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MRE – Ministério das Relações Exteriores

NAMEL – *Marine Environment Laboratory Monaco*

NELHA – *Natural Energy Laboratory of Hawaii*

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

NTA – Ácido nitrilotriacético

OPERANTAR – Operação Antártica Brasileira

POC – Carbono Orgânico Particulado

PROANTAR – Programa Antártico Brasileiro

STF – Frente Subtropical

TBW – Água Zonal Transicional influenciada pelo Mar de Bellingshausen

TWW – Água Zonal Transicional influenciada pelo Mar de Weddell

ZCS – Zona de Convergência Subtropical

1. INTRODUÇÃO

1.1. Antártica

A Antártica tem atraído atenção da comunidade científica, por apresentar papel fundamental no clima global e ser considerada uma região extremamente sensível e vulnerável às mudanças climáticas globais (Tiwari *et al.*, 2008; Villela, 2011).

A Antártica é o único lugar da Terra onde não há divisão geopolítica. No Ano Geofísico Internacional (1957-1958) houve a proposição do Tratado Antártico, que apenas em 23 de junho de 1961 entrou em vigor. Em 16 de maio de 1975, o Brasil filiou-se ao Tratado Antártico e realizou sua primeira expedição à Antártica (1982-1983), denominada Operação Antártica Brasileira (OPERANTAR). Isto deu início às pesquisas científicas brasileiras na Antártica e elevou o Brasil a categoria de membro consultivo do Tratado Antártico. Assim, em 1982, a Marinha do Brasil realizou o primeiro trabalho de reconhecimento hidrográfico, oceanográfico e meteorológico da região noroeste Antártica e selecionou o local onde seria instalada a Estação Científica Brasileira. Em 1984, foi instalada a Estação Antártica Comandante Ferraz – EACF (Latitude 62° 05' S e Longitude 58° 25' W) na Península Keller, Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Ilhas Shetland do Sul (Souza, 2008; Tiwari *et al.*, 2008).

Atualmente o Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) apoia a execução de pesquisas que tenham por objetivos ampliar os conhecimentos dos fenômenos antárticos e suas influências sobre questões de relevância global e regional. A implementação logística do PROANTAR está a cargo da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (CIRM), vinculada ao Comando da Marinha. Também são parceiros na execução do Programa o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), o Ministério do Meio Ambiente (MMA), o Ministério das Relações Exteriores (MRE) e representantes do setor público,

como a PETROBRAS. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) cabe a responsabilidade do financiamento das pesquisas científicas na Antártica.

O continente Antártico é circundado pelo oceano Austral, que é livre de barreiras físicas. Este oceano é formado pelo encontro das águas dos oceanos Atlântico, Pacífico e Índico, (Turner *et al.*, 2009) limitado ao Sul pelo continente Antártico e ao Norte pela Frente Subtropical (STF) ou Zona de Convergência Subtropical (ZCS), englobando os Mares de Amundsen, Bellingshausen, Ross, Weddell, parte de Scotia e parte da Passagem de Drake. A ligação entre as três principais bacias oceânicas isola o continente Antártico da influência subtropical mantendo-o a baixas temperaturas durante todo o ano (Hanfland, 2002).

O Oceano Austral abrange cerca de 30 % do oceano global e desempenha importante papel na regulação do clima da Terra devido à formação sazonal de gelo no mar ao redor da Antártica. Este fenômeno fornece grande impulso para a inversão da circulação termohalina global através da formação de águas intermediárias e profundas, e por ser considerado sorvedouro de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico (Sarmiento *et al.*, 1998). A região é uma das poucas áreas oceânicas onde é possível observar concentrações elevadas de nutrientes e baixas de clorofila (HNLC). Nestas regiões, especialmente na Antártica, vários fatores são considerados essenciais para tais condições como a limitação de luz e de micronutrientes como o ferro, a pastagem e a mistura física. A disponibilidade de ferro pode ser considerada um fator crítico para o crescimento da população fitoplanctônica em mar aberto (Figueiras *et al.*, 1998).

A maior parte da vida na Antártica inicia-se no oceano, onde o plâncton é a base da cadeia alimentar marinha. As águas da Convergência Antártica Sul são ricas em nutrientes, fitoplâncton e zooplâncton, como o krill, que ocorrem em profusão durante o verão Austral. No período de inverno Austral, devido à cobertura de gelo extensiva, a produtividade nos oceanos é limitada (Tiwari *et al.*, 2008).

O Estreito de Bransfield é uma das áreas oceânicas mais estudadas na Antártica, devido à localização, às condições climáticas e cobertura de gelo, e por

ser considerada uma região altamente produtiva e muito dinâmica sob a influência de águas dos Mares de Weddell e Belligshausen (Tokarczyk, 1987; Niiler *et al.*, 1991; García *et al.*, 1994; Zhou *et al.*, 2006).

Conhecer e entender como funcionam os processos biogeoquímicos que ocorrem no Oceano Austral é uma tarefa difícil, porém, de alta relevância científica que contribui para futuras tomada de decisão a respeito do clima da Terra.

1.2. Processos físicos e biológicos marinhos

O oceano é um dos maiores reservatórios de CO₂ da Terra, e um dos maiores sumidouros de emissões antropogênicas (Riebesell *et al.*, 2010). Como resultado do aumento contínuo da queima de combustíveis fósseis pelo homem desde o início da revolução industrial, a quantidade de CO₂ na atmosfera aumentou consideravelmente. Este gás é conhecido como um importante contribuinte para o efeito estufa. A fim de entender melhor os problemas futuros decorrentes das mudanças climáticas globais, derretimento de calotas de gelo e aumento do nível do mar, é essencial compreender o ciclo global do carbono (Haas *et al.*, 2002).

As concentrações de CO₂ na superfície do oceano e de CO₂ atmosférico podem ser controladas pela combinação de processos físicos e biológicos, que promovem a circulação de parte do CO₂ da superfície para o fundo dos oceanos. Estes processos podem ser descritos como “bomba física” e “bomba biológica” (FIG. 1), ambos eficazes na transferência de CO₂ da atmosfera para o interior dos oceanos (Turner *et al.*, 2009).

A “bomba biológica” é o principal mecanismo de remoção de CO₂ da atmosfera para o interior do oceano e é governada pela fotossíntese. Através da bomba biológica cerca de 20 a 40 % do carbono fixado pelo fitoplâncton é exportado para o oceano profundo pelo afundamento de material biogênico. A

“bomba física” é dirigida pela inversão da circulação oceânica (Eppley & Peterson, 1979; Huntley *et al.*, 1991).

FIGURA 1 – Representação dos processos que controlam o ciclo do carbono, “bomba biológica” e “bomba física”. Fonte: U.S. JGOFS, 2000.

1.2.1. Circulação termohalina

A bomba física é dirigida pela lenta inversão da circulação oceânica que transporta parte do CO_2 para o fundo do oceano. O CO_2 atmosférico que entra no oceano por trocas gasosas é dependente da velocidade dos ventos e das diferenças de pressão parcial entre a interface atmosfera-oceano. Além disso, a quantidade de CO_2 absorvido pela água do mar superficial também é diretamente dependente da sua solubilidade, ou seja, a solubilidade aumenta à medida que as temperaturas decrescem, de modo que em águas frias o CO_2 é capturado com maior intensidade do que em águas quentes (JGOFS, 2000).

As massas d' águas oceânicas mais frias e densas, particularmente no Atlântico Norte e Oceano Austral, absorvem mais CO₂ atmosférico antes do seu afundamento para o interior do oceano. O afundamento de água é balanceado pela ressurgência (transporte vertical) em outras regiões. Quando as águas quentes ressurgidas atingem a superfície, aonde o CO₂ torna-se menos solúvel, parte desse carbono é liberado de volta para a atmosfera, processo conhecido como desgaseificação (JGOFS, 2000). Regiões de resfriamento e aquecimento estão ligadas através da circulação oceânica, produzindo gradientes verticais e de transporte norte-sul de carbono dentro dos oceanos (IPCC, 2001).

FIGURA 2 – Ciclo global da circulação termohalina. Em vermelho, águas superficiais quentes e de baixa salinidade. Em azul, águas profundas frias e bem oxigenadas. Fonte: modificado de Houghton *et al.*, 2001.

A circulação termohalina (FIG. 2) (temperatura e salinidade controlada pela densidade) dos oceanos pode ser interpretada como uma corrente transportadora, que enfatiza as interconexões entre as águas dos oceanos do

mundo. As águas superficiais salgadas e quentes que atingem altas latitudes do Atlântico Norte no inverno são resfriadas e afundam em grandes profundidades. Este processo é conhecido como “formação de águas profundas”. A partir daí começa sua jornada em direção ao Sul, onde se junta às águas frias e profundas da Antártica. Parte dessas águas fluirá para o fundo dos oceanos nas bacias do Atlântico, Índico e Pacífico. Estas águas retornam ao Atlântico Norte como um fluxo de superfície, principalmente através de ressurgência nos Oceanos Pacífico e Índico. As águas profundas tornam-se enriquecidas com nutrientes essenciais e CO_2 a partir da decomposição da matéria orgânica da água que sofre mineralização e sedimentação. Um ciclo completo da corrente transportadora leva cerca de 1.000 anos (JGOFS, 2000).

1.2.2. Ciclo do carbono

Fatores físicos tais como incidência de luz, temperatura e turbulência da água, podem influenciar os padrões de produtividade nas camadas superficiais do oceano. Entretanto, a capacidade de armazenamento de CO_2 pelo oceano é fortemente afetada pela ocorrência de processos biológicos. Estes processos complexos ocorrem em escalas temporais que variam de poucas horas a alguns meses (Honjo *et al.*, 2008; Riebesell *et al.*, 2010).

A bomba biológica (FIG. 3) inicia-se na zona eufótica, no instante em que o fitoplâncton assimila o CO_2 atmosférico e os nutrientes inorgânicos na sua estrutura através do processo de fotossíntese. A taxa em que este processo ocorre é denominada de produtividade primária (JGOFS, 2000, 2001). Então, o CO_2 é convertido de carbono inorgânico (CO_2 , CO_3^{-2} , HCO_3^-) a carbono orgânico através da fotossíntese, e a quantidade de carbono fixado é proporcional à quantidade de nutrientes disponíveis na região (Lalli & Parsons, 1997; Turner *et al.*, 2009).

FIGURA 3 – Representação simplificada da bomba biológica. Fonte: modificado de U.S. JGOFS, 2001.

O fitoplâncton é pastejado pelo zooplâncton, o qual utiliza o carbono orgânico como fonte de energia, e parte desse carbono pode retornar a atmosfera pelo processo de remineralização ou respiração (nesse processo o carbono orgânico será convertido a inorgânico). A matéria orgânica produzida pelo zooplâncton (pelotas fecais e agregados de partículas) afunda rapidamente ao longo da coluna d'água sob a ação da gravidade e, será decomposta por bactérias, consumida por zooplâncton e peixes em águas profundas, ou remineralizada. No entanto, apenas uma pequena parte da matéria orgânica escapa do processo de remineralização e alcança o fundo do oceano, sendo estocada nos sedimentos por um longo período (Lalli & Parsons, 1997; JGOFS, 2000, 2001; Haas *et al.*, 2002; Turner *et al.*, 2009).

Quando esses organismos marinhos morrem formam conchas de carbonato de cálcio (CaCO_3) na forma cristalina de aragonita ou de calcita. Estas conchas de CaCO_3 podem ser dissolvidas retornando novamente a carbono inorgânico ou afundam ao longo da coluna d'água, alcançando os sedimentos onde poderão ser estocados (Lalli & Parsons, 1997; IPCC, 2001).

A eficiência da bomba biológica pode ser reforçada com a ressurgência de águas profundas que trazem nutrientes para águas mais superficiais, os quais são consumidos pelo fitoplâncton e transportados como matéria orgânica para o oceano profundo (Ducklow *et al.*, 2001).

A disponibilidade de nutrientes tais como nitrogênio, fósforo e silício, geralmente, limita o crescimento do fitoplâncton. No entanto, em algumas áreas oceânicas, como no Oceano Pacífico Equatorial e em partes do Oceano Antártico, o fornecimento de nutrientes ocorre em excesso, indicando que outros fatores influenciam a produtividade primária. Estas regiões são caracterizadas por elevadas concentrações de nutrientes e baixas de clorofila, referidas como HNLC, evidenciando baixa atividade biológica (Lalli & Parsons, 1997; JGOFS, 2000).

De acordo com diversos estudos, a baixa atividade biológica nas regiões HNLC pode estar associada, principalmente, à disponibilidade de ferro, incidência de luz e no controle da pastagem do zooplâncton (JGOFS, 2000).

A produtividade do oceano global é determinada em grande parte pela oferta de nutrientes a partir da ressurgência de águas profundas. Em regiões HNLC, o fornecimento de ferro é geralmente insuficiente, limitando a produtividade primária. Uma oferta adicional de ferro alcança a superfície do oceano, principalmente, através de poeira dos continentes trazida pelos ventos (Martin *et al.*, 1990; IPCC, 2001; JGOFS, 2001).

A hipótese de limitação de ferro foi testada pela realização de experimentos *in situ* de fertilização em regiões HNLC. Alguns experimentos demonstraram claramente que a fertilização com ferro contribui para o aumento da biomassa fitoplanctônica e, também, evidencia um aumento do fluxo de

partículas orgânicas que afundam nestas regiões (Martin *et al.*, 1990; Buesseler *et al.*, 2005; Parekh *et al.*, 2006).

1.3. Distribuição dos radionuclídeos naturais no oceano

Os radionuclídeos das séries radiativas naturais do U e do Th (FIG. 4) compreendem uma variedade de elementos com características e comportamentos geoquímicos distintos. Conhecendo-se as condicionantes físicas que afetam cada cenário, este sistema de isótopos fornece métodos de investigação do transporte destes radionuclídeos e outras espécies análogas através da interface continente-oceano. Os radionuclídeos partícula-reativos, por exemplo, são transportados e estão sujeitos ao fracionamento entre as fases dissolvida, coloidal e particulada.

FIGURA 4 – Séries radioativas naturais do ²³⁸U, ²³²Th e ²³⁵U. Fonte: modificado de Rutgers van der Loeff, 2001.

interações partícula-soluto e remoção química exercem um maior controle na distribuição de elementos partícula-reativos. Estudos sistemáticos desses radionuclídeos podem fornecer informações importantes sobre processos físicos e biogeoquímicos marinhos (Krishnaswami, 2001).

Como existe uma vasta deficiência de dados relacionados à aplicação de radioisótopos em estudos oceanográficos realizados no hemisfério Sul em comparação com os realizados no hemisfério Norte, este estudo tem como principal finalidade estabelecer um banco de dados brasileiro compilando concentrações de elementos-traço, nutrientes e radionuclídeos naturais no Oceano Austral.

1.3.1. Radionuclídeos naturais partícula-reativos

Os radionuclídeos naturais partícula-reativos utilizados como traçadores em pesquisas oceanográficas são produzidos no oceano e removidos pelo material particulado que afunda ao longo da coluna d'água, causando um desequilíbrio radioativo entre o elemento filho com seu respectivo pai. Este grau de desequilíbrio tem sido utilizado para se determinar taxas de exportação de material particulado no oceano (Buesseler *et al.*, 2003).

1.3.1.1. Tório

O elemento tório (Th) foi descoberto pelo Jöns Jacobs Berzelius em 1828, pertence à série dos actínídeos, grupo 3 da Tabela Periódica, é considerado um metal natural radioativo e apresenta estado de oxidação +4. Entre os radionuclídeos das séries radioativas naturais do U e Th, os isótopos de Th (^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{227}Th e ^{234}Th) são altamente partícula-reativos no ambiente marinho e por isso são os radionuclídeos mais amplamente utilizados como traçadores de processos oceânicos (Krishnaswami, 2001).

O ^{232}Th ($t_{1/2} = 14,05$ bilhões de anos) é um componente da crosta terrestre e está presente na fração litogênica do sedimento marinho. O isótopo ^{232}Th é o nuclídeo pai da série radioativa do Th. Como resultado da sua alta reatividade com o material particulado, ele é rapidamente removido da coluna d'água, porém, sua distribuição não é afetada pelo decaimento radioativo. Em oceano aberto as concentrações de ^{232}Th são muito baixas, da ordem de pg L^{-1} , e nos sedimentos torna-se fonte de outros radioisótopos que podem ser mobilizados para a coluna d'água (Choppin & Wong, 1998; Rutgers van der Loeff, 2001).

O ^{230}Th ($t_{1/2} = 75.380$ anos) é fornecido à água do mar de forma quase que uniforme a partir do decaimento radioativo do ^{234}U dissolvido. Devido à sua característica altamente reativa, ele é rapidamente removido para os sedimentos através de interações com material particulado, apresentando um tempo de residência relativamente curto, da ordem de algumas décadas no fundo do oceano (Anderson *et al.*, 1983; Rutgers van der Loeff, 2001).

O ^{228}Th ($t_{1/2} = 1,91$ anos) é o produto de decaimento radioativo do ^{228}Ra e apresenta distribuição semelhante à do seu precursor, com concentrações elevadas próximo da interface continente-oceano e sedimento-água, decrescendo em função do aumento da distância da costa (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008). É um traçador útil para estudo do fluxo de partículas numa escala de tempo sazonal ou interanual (Rutgers van der Loeff, 2001).

O ^{227}Th ($t_{1/2} = 18,7$ dias) é fornecido à água do mar pelo decaimento radioativo do ^{227}Ac e é considerado como um *proxy* do seu precursor, que é encontrado principalmente em águas profundas na interface com os sedimentos. Devido sua meia-vida curta, é pouco utilizado em estudos oceanográficos (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008).

O ^{234}Th ($t_{1/2} = 24,1$ dias) é um radionuclídeo altamente partícula-reactivo produzido continuamente na água do mar pelo decaimento radioativo de seu precursor solúvel e de caráter conservativo com a salinidade, o ^{238}U . No oceano encontra-se em equilíbrio secular com seu pai, exceto em regiões de alta produtividade, onde ocorre maior remoção do ^{234}Th pelo material particulado e

subsequente afundamento ao longo da coluna d'água. Isto ocasiona um déficit de ^{234}Th nas camadas superficiais do oceano quando comparado com a sua produção a partir do ^{238}U , causando um desequilíbrio radioativo entre $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ nas águas de superfície (Moran *et al.*, 2003). Este desequilíbrio é uma ferramenta importante para o estudo do fluxo de carbono orgânico particulado exportado no oceano (Benitez-Nelson & Moore, 2006).

1.3.1.2. Chumbo

O elemento chumbo (Pb) pertence à série dos metais de transição, grupo 14 da Tabela Periódica e é considerado um metal pesado natural. O ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,3$ anos) é fornecido para a água do mar pelo decaimento radioativo do ^{222}Rn , filho imediato do ^{226}Ra , e por uma pequena contribuição advinda da sua precipitação na atmosfera, produzido a partir do decaimento do ^{222}Rn emanado de rochas e solos terrestres (Livingston, 2004; Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008).

O isótopo de Pb radioativo, ^{210}Pb , é aplicado em estudos oceanográficos que utilizam o grau de desequilíbrio $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ para estimar fluxos de partículas em uma escala de tempo de várias semanas, por ser um elemento de caráter partícula-reativo com tempo de residência de alguns anos no oceano aberto (Friedrich & Rutgers Van der Loeff, 2002).

1.3.1.3. Polônio

O elemento polônio (Po) foi descoberto pelo casal Pierre e Marie Curie em 1898, pertence à série dos semimetais, grupo 16 da Tabela Periódica. É considerado um metal volátil e todos os isótopos desse elemento desintegram-se por emissão de partículas α . O ^{210}Po ($t_{1/2} = 138$ dias) é fornecido para o mar quase que exclusivamente pela sua produção do decaimento radioativo de ^{210}Pb (Krishnaswami, 2001).

O ^{210}Po é um radionuclídeo fortemente partícula-reativo. Desta maneira, em águas superficiais ele se encontra relativamente deficiente em relação ao seu pai, o ^{210}Pb , porém em regiões de alta produtividade essa deficiência é mais pronunciada. Em águas profundas geralmente é possível se observar os radionuclídeos $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ em equilíbrio, exceto em regiões de atividade hidrotermal (Krishnaswami, 2001; Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008).

O ^{210}Po pode ser utilizado como traçador do fluxo de partículas que afundam sazonalmente no oceano, como resultado da sua forte reatividade com material particulado (Rutgers van der Loeff, 2001).

1.3.2. Radionuclídeos naturais solúveis

Os radionuclídeos naturais solúveis na água do mar são utilizados principalmente para se quantificar taxas de difusão, advecção e mistura de massas d'água no oceano.

1.3.2.1. Urânio

O elemento urânio (U) foi descoberto por Marin Klaproth em 1789, pertence à série dos actinídeos, grupo 3 da Tabela Periódica. É considerado um metal natural radioativo e apresenta estado de oxidação variando de +2 à +6. Os isótopos desse elemento desintegram-se preferencialmente por emissão de partículas α . Os isótopos ^{238}U e ^{235}U são os nuclídeos precursores das séries radioativas do Urânio e Actínio, respectivamente.

Os isótopos de interesse em estudos oceanográficos são ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U . Os isótopos de urânio formam íons complexos em condições oxidantes, principalmente na forma de carbonato de uranila ($\text{UO}_2[\text{CO}_3]_2^{-2}$, $\text{UO}_2[\text{CO}_3]_3^{-4}$) e, desta forma, encontram-se dissolvidos na água do mar. Devido a seu comportamento conservativo, a concentração de ^{238}U na água do mar apresenta

uma relação linear com a salinidade, podendo-se estimar prontamente sua concentração a partir de dados de salinidade (Chen *et al.*, 1986). O estudo da distribuição de U no ambiente marinho é essencial para uma melhor compreensão do desequilíbrio radioativo entre $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$, $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$, $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ e $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ (Krishnaswami, 2001).

1.3.2.2. Rádio

O elemento rádio (Ra) foi descoberto pelo casal Pierre e Marie Curie em 1898, pertence à série dos metais alcalino-terrosos, grupo 2 da Tabela Periódica. É considerado um metal natural radioativo e apresenta estado de oxidação +2. Todos os isótopos desse elemento desintegram-se por emissão de partículas α , exceto o isótopo ^{228}Ra , que se desintegra por emissão de partículas β .

Os quatro isótopos naturais de Ra (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra) encontram diversas aplicações em estudos oceanográficos. Como um elemento alcalino-terroso, o Ra tem comportamento similar ao do Ca e ao do Ba (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008). Os isótopos de Ra são introduzidos nas águas de fundo na interface com os sedimentos e se encontram dissolvidos na água do mar, sendo utilizados como traçadores de processos de mistura de massas d'água no ambiente marinho e costeiro (Smith *et al.*, 2003; Oliveira *et al.*, 2006; Moore e Oliveira, 2008).

O ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1.600$ anos) é o isótopo de Ra com o tempo de meia-vida mais longo, sendo comparável ao tempo de mistura do oceano profundo. O ^{226}Ra é produzido pelo decaimento radioativo do ^{230}Th presente nos sedimentos e, por sua vez, o Ra é liberado a partir de sedimentos marinhos para águas intersticiais que se difundem para as águas do mar sobrejacentes podendo ser mobilizado para a coluna d'água, principalmente, através do processo de ressurgência (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008). As concentrações de atividade de ^{226}Ra são geralmente baixas em águas superficiais e tendem a aumentar com a profundidade. As águas subterrâneas apresentam atividades aumentadas de

^{226}Ra , o qual pode ser utilizado para se rastrear possíveis sítios de descarga de águas subterrâneas para o oceano (Krishnaswami, 2001; Rutgers van der Loeff, 2001; Oliveira *et al.*, 2006; Moore & Oliveira, 2008).

O ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,75$ anos) é fornecido para o oceano pelo decaimento radioativo do ^{232}Th , o qual se encontra presente em todos os sedimentos terrígenos, independentemente da profundidade. Em função da sua meia-vida relativamente curta e da sua produção a partir do ^{232}Th , atividades elevadas de ^{228}Ra são observadas geralmente próximas aos sedimentos marinhos e no talude continental. Portanto, a sua concentração decresce com o aumento da distância da região costeira. O ^{228}Ra tem sido utilizado como traçador de águas que tenham tido contato com o continente e para derivar coeficientes de difusão horizontal turbulenta (Krishnaswami, 2001; Rutgers van der Loeff, 2001; Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008).

O ^{223}Ra ($t_{1/2} = 11,4$ dias) e o ^{224}Ra ($t_{1/2} = 3,66$ dias) são produzidos pelo decaimento radioativo do ^{227}Th e do ^{228}Th , respectivamente. Os isótopos de Ra de meias-vidas curtas também são introduzidos no oceano principalmente por processos de difusão e por meio de descarga de águas próximas da interface sedimento-água. As distribuições desses isótopos, no entanto, estão restritas às regiões próximas do continente, por causa das suas meias-vidas curtas (Oliveira *et al.*, 2006; Moore & Oliveira, 2008; Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008). O ^{223}Ra e o ^{224}Ra são úteis para o estudo de processos de mistura que ocorrem em escalas de tempo variando de alguns dias a algumas semanas, o que limita a sua utilidade para estudos costeiros (Krishnaswami, 2001).

1.4. Desequilíbrio isotópico de $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ no oceano e suas aplicações

Nas três séries radioativas naturais (^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U), os isótopos relativamente solúveis como U, Ra e Rn decaem e formam isótopos partícula-reativos como Th, Pa, Po e Pb resultando em uma distribuição diferente para cada radionuclídeo ao longo da coluna d'água.

Em um sistema fechado, após um intervalo de tempo suficiente, os radionuclídeos de uma série de decaimento atingem o equilíbrio, o que significa teoricamente que a taxa de produção de um nuclídeo está em balanço com sua respectiva taxa de decaimento radioativo. Contudo, em sistemas abertos como o ambiente marinho, processos químicos, físicos e biológicos dinâmicos causam a separação e a especiação dos radionuclídeos que apresentem comportamentos geoquímicos distintos. Uma vez ocorrida a separação, os radionuclídeos migram para diferentes compartimentos do sistema com os quais tenham maiores afinidades, alguns sendo incorporados às fases sólidas, enquanto outros permanecem em solução. Desta forma, o grau de desequilíbrio resultante da separação entre o radionuclídeo pai e radionuclídeo filho pode ser utilizado para estudar diversos processos que ocorrem no meio ambiente (Rutgers van der Loeff, 2001).

O conhecimento dos processos de adsorção de substâncias reativas por partículas e sua posterior remoção na coluna d'água por sedimentação é a base para grande parte das aplicações de radionuclídeos como traçadores em estudos oceanográficos. A aplicação mais utilizada para se quantificar taxas de remoção de partículas é o desequilíbrio radioativo, onde um radionuclídeo filho reativo se encontra deficiente na água do mar em relação à concentração que teria em equilíbrio com seu pai radioativo (Livingston, 2004).

Um estudo detalhado da distribuição dos isótopos de Ra de meias-vidas longas no Oceano Austral foi realizado por Hanfland (2002). No setor Atlântico Sul da Frente Polar, o autor relatou concentrações de atividade de ^{226}Ra elevadas em Águas Antárticas Superficiais e Giros de Weddell (150 dpm m^{-3}) devido ao enriquecimento proveniente da extensa região de plataforma e de fenômenos de ressurgência. As concentrações de atividade de ^{228}Ra foram elevadas ($> 20 \text{ dpm m}^{-3}$) apenas em regiões costeiras e de plataforma, com atividades muito baixas na Corrente Circumpolar Antártica (CCA) ($\leq 0,2 \text{ dpm m}^{-3}$).

No estudo realizado por Vieira (2011) foram observadas no Estreito de Bransfield concentrações de ^{226}Ra variando de 19,1 a $43,3 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$, enquanto

que o ^{228}Ra apresentou concentrações relativamente elevadas em estações próximas das ilhas da Península Antártica.

Costa (2012) analisou isótopos de Ra de meias-vidas longas em amostras de águas superficiais no Estreito de Bransfield durante o início e final do verão Austral de 2011. Em ambos os períodos, foram observadas concentrações elevadas de ^{228}Ra em regiões relativamente rasas e próximas de ilhas devido a influência de degelo continental e dessorção de sedimentos terrígenos. No caso do ^{226}Ra as maiores concentrações foram determinadas no final do verão Austral, o que sugere maior aporte de águas provenientes de degelo, ressurgência e emanções vulcânicas.

O desequilíbrio $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ na zona eufótica do oceano foi observado pela primeira vez por Bhat *et al.* (1969), que atribuiu o fenômeno ao afundamento do material particulado ao longo da coluna d'água. A observação foi confirmada por medições subsequentes realizadas por Matsumoto (1975). Posteriormente, Coale & Bruland (1985) realizaram diversas determinações de ^{234}Th nas formas dissolvida e particulada e demonstraram que a taxa de adsorção de Th e a sua respectiva taxa de remoção no material particulado estavam correlacionadas com a produtividade biológica (Livingston, 2004).

Assim, uma razão de atividades $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ menor que 1 no oceano indica desequilíbrio do radionuclídeo filho em relação ao seu precursor, ocasionada por maior remoção e conseqüentemente exportação de partículas ao longo da coluna d'água (Bacon & Anderson, 1982; Kaufman *et al.*, 1981; Santschi *et al.*, 1979; Tsunogai *et al.*, 1986). Quando os valores de razão de atividade $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ são maiores que 1, indicam zonas de acúmulo de material particulado ou processos de remineralização (Waples *et al.*, 2006). Razões de atividade $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ próximas a 1 evidenciam equilíbrio entre os radionuclídeos, ou seja, situação onde a produção de ^{234}Th a partir do ^{238}U está balanceada pela remoção e decaimento de ^{234}Th . Normalmente, em águas profundas, a atividade total de ^{234}Th estará em equilíbrio secular com a de ^{238}U (Coale & Bruland, 1985, 1987).

Em um estudo realizado no Mar do Mediterrâneo por Masqué *et al.* (2002b), as razões de atividade $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ em águas superficiais foram menores

que 1, variando de 0,39 a 0,86, e o equilíbrio foi alcançado em profundidades entre 100 e 200 m. Em alguns casos, valores da razão de atividade próximos a 1 foram observados imediatamente abaixo da região de desequilíbrio superficial, sugerindo a ocorrência de processos de remineralização no local.

No estudo realizado por Vieira (2011) ao longo do Estreito de Bransfield, foram observadas em algumas estações razões de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U maiores do que 1 em águas de superfície. O autor sugere que aumentos não conservativos das atividades de ^{234}Th total em relação às de ^{238}U dissolvido podem ser representativos de processos de ressuspensão ou do aporte de algas associadas ao degelo. Na literatura, existem relatos confirmando que valores da razão ^{234}Th total/ ^{238}U maiores do que 1 em águas superficiais, acima da termoclina, foram observadas no Estreito de Bransfield e estavam relacionadas a presença de algas associadas ao degelo (Rodriguez y Baena *et al.*, 2006).

Desde que foi observado pela primeira vez (Shannon *et al.*, 1970), o grau de desequilíbrio de outro par de radionuclídeos naturais com comportamento partícula-reativo, $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$, foi utilizado em diversos estudos no oceano, como a determinação de tempos de residência de aerossóis na atmosfera, remoção e afundamento de partículas ao longo da coluna d'água (Shimmield *et al.*, 1995) e geocronologia sedimentar. Um trabalho realizado por Friedrich & Rutgers van der Loeff (2002) utilizou ambos os desequilíbrios entre $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ e entre $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ e demonstrou o potencial da combinação de traçadores diferentes, com propriedades químicas distintas. Neste estudo, os autores relataram que o ^{210}Po na CCA estava preferencialmente associado com partículas orgânicas, mas que o ^{210}Pb e ^{234}Th eram menos seletivamente distribuídos em partículas orgânicas e silicosas (Livingston, 2004).

O ^{210}Po é um radionuclídeo que pode ser absorvido pelos organismos marinhos, especialmente algas, enquanto o ^{210}Pb é adsorvido em partículas. Este comportamento leva a uma remoção preferencial de ^{210}Po em águas superficiais, que conseqüentemente, afunda em partículas como pelotas fecais (Masqué *et al.*, 2002b). Devido à alta reatividade do ^{210}Po , a razão de atividade $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ na zona eufótica varia de 1 a 2 e frequentemente excede o valor do equilíbrio. Em

águas profundas, o ^{210}Po e o ^{210}Pb estão em equilíbrio, exceto em áreas de atividade hidrotermal, onde os óxidos de Fe e Mn causam remoção preferencial de ^{210}Po , o que resulta em uma razão de atividade $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb} < 1$ (Krishnaswami, 2001).

2. OBJETIVO

Estudar a distribuição superficial de radionuclídeos naturais solúveis e partícula-reativos no Estreito de Bransfield durante duas expedições Antárticas ocorridas em 2011 (OPERANTAR XXIX e XXX), com a finalidade de aplicá-los como traçadores de processos costeiros e oceânicos regionais, uma vez que existem dados escassos na literatura destas distribuições no Hemisfério Sul e suas aplicações potenciais.

3. ÁREA DE ESTUDO

A Península Antártica é a extremidade mais ao norte da Antártica, e entre a Península Antártica e o arquipélago das Ilhas Shetland do Sul encontra-se a área de estudo, o Estreito de Bransfield (EB), caracterizado como um corpo de água semi-fechado com aproximadamente 50.000 km² de extensão. Gràcia *et al.* (1997) descreveram o EB como uma bacia extensional, vulcânica, sismicamente ativa (Yi *et al.* 2005). O EB (FIG. 6) estende-se da Ilha Clarence para o sudoeste por cerca de 460 km até a Ilha Low, é delimitado ao noroeste pelo arquipélago das Ilhas Shetland do Sul, ao sudeste pela Península Antártica, e ao sudoeste por pequenas ilhas e Estreito de Gerlache (Gordon & Nowlin Jr; 1978, Grelowski & Tokarczyk, 1985; Klinkhammer *et al.*, 1996; Zhou *et al.*, 2006; Morozov, 2007).

FIGURA 6 – Mapa de localização da área de estudo, o Estreito de Bransfield. Fonte modificado de López *et al.*, 1999.

O EB é influenciado por águas que fluem dos Mares de Bellingshausen e Weddell. As águas do Mar de Bellingshausen penetram no Estreito entre as Ilhas Low, Smith e Snow. A porção sudeste do EB é influenciada por águas do Mar de Weddell, que entram sobre a larga plataforma continental próxima das Ilhas d'Urville e Joinville. As águas do Mar de Weddell apresentam grande variabilidade na sua extensão ao longo do EB. Muitas vezes, essas águas fluem ao longo da costa da Península Antártica até a Ilha Trinity, onde, aparentemente, se misturam com as águas do Mar de Bellingshausen, que penetram no EB através do Estreito de Gerlache (Gordon & Nowlin Jr, 1978; Grelowski & Tokarczyk, 1985).

O EB é dividido em três sub-bacias, as quais estão interligadas através de uma plataforma com profundidade ao redor de 1.000 m (FIG. 7). As sub-bacias são denominadas como bacia oriental, central e ocidental (Gordon & Nowlin Jr, 1978; Klinkhammer *et al.*, 1996; López *et al.*, 1999; Garcia *et al.*, 2002; Yi *et al.*, 2005; Sangrà *et al.*, 2011), a elevação da Ilha Bridgeman separa a sub-bacia oriental da central e a elevação da Ilha Deception separa a sub-bacia central da ocidental.

A sub-bacia ocidental é mais irregular e mais rasa com profundidade máxima de 1.200 m, cercada por plataformas estreitas de 20 a 50 km de largura (Canals *et al.*, 2000). A sub-bacia central é mais regular com uma margem continental relativamente grande de cerca de 100 km; entretanto, na margem das Ilhas Shetland do Sul há uma plataforma estreita < 20 km e um talude íngreme (Prieto *et al.*, 1997), que apresenta profundidade máxima de 1.950 m. A sub-bacia oriental é a mais profunda, com cerca de 2.500 m de profundidade, e apresenta margens continentais mais amplas variando de 50 a 125 km com plataformas de 40 a 80 km de largura (Gràcia *et al.*, 1997; Canals *et al.*, 2000; Yi *et al.*, 2005).

A sub-bacia ocidental está conectada ao Mar de Bellingshausen através da passagem oeste das Ilhas Shetland do Sul e do Estreito de Gerlache, e ao norte está conectada a Passagem de Drake através do Estreito de Boyd.

FIGURA 7 – Mapa de localização dos Mares Weddell e Bellingshausen e das sub-bacias oriental, central e ocidental do Estreito de Bransfield. Fonte modificado de Sangrà *et al.*, 2011.

A sub-bacia oriental possui comunicação direta com os Mares de Weddell e Scotia. Do ponto de vista hidrográfico, o EB pode ser definido como uma zona de transição entre os Mares de Weddell e Bellingshausen (Masqué *et al.*, 2002).

Tokarczyk (1987) observou, em uma análise cuidadosa, que as águas que fluem no EB mudam gradualmente suas características ao longo do seu percurso. Dessa maneira, Tokarczyk (1987) identificou as águas relativamente quentes e menos salinas como águas típicas do Mar de Bellingshausen e águas relativamente mais frias e mais salinas como águas típicas do Mar de Weddell, as quais foram renomeadas por Tokarczyk (1987) e García *et al.* (1994) como Água

Zonal Transicional influenciada pelo Mar de Bellingshausen (TBW) e Água Zonal Transicional influenciada pelo Mar de Weddell (TWW).

A circulação superficial no EB (FIG. 8) consiste de uma entrada a oeste e pelo Estreito de Gerlache de águas relativamente quentes e menos salinas provenientes do Mar de Bellingshausen, e uma entrada a leste próximo a Ilha Joinville de águas mais frias e mais salinas provenientes do Mar de Weddell. As águas quentes e menos salinas (TBW) fluem a nordeste ao longo da metade norte do EB, enquanto que as águas mais frias e mais salinas (TWW) fluem a sudoeste ao longo da metade sul do EB (Grelowski *et al.*, 1986; Hoffman *et al.*, 1996; López *et al.* 1999; Garcia *et al.*, 2002; Zhou *et al.*, 2006).

FIGURA 8 – Circulação superficial ao longo do Estreito de Bransfield com a predominância de Água Zonal Transicional influenciada pelo Mar de Bellingshausen (TBW) e Água Zonal Transicional influenciada pelo Mar de Weddell (TWW). Fonte: modificado de Sangrà *et al.*, 2011.

A circulação profunda no EB está relacionada com a entrada de águas de plataforma densas do Mar de Weddell em torno da ponta nordeste da Ilha Joinville, que então afunda sobre a plataforma e desce o talude para a sub-bacia ocidental (Whitworth *et al.*, 1994; López *et al.*, 1999).

As águas profundas do EB são diferentes das águas adjacentes ao Estreito. Desta forma, concluiu-se que as águas profundas do EB são essencialmente formadas dentro do Estreito pela alteração termohalina das águas de inverno próximas à plataforma continental da Península Antártica (Gordon & Nowlin Jr, 1978; Klinkhammer *et al.*, 1996).

Os ventos predominantes na área estudada tem direção NNW, formando uma corrente que flui do sul ao longo da costa oeste da Península Antártica (Hoffman *et al.*, 1996). Juntamente com o fluxo em direção ao norte da Corrente Circumpolar Antártica, a circulação resultante ocorre predominantemente no sentido horário no EB (Dinniman & Klinck, 2004; Ducklow *et al.*, 2007).

De maneira geral, o EB permanece livre de gelo durante os meses de dezembro a abril. O processo de congelamento se intensifica nos meses de junho e julho, deixando o Estreito totalmente coberto de gelo por um período de quatro meses, e só em meados de outubro inicia-se o processo de degelo, o qual se intensifica nos meses de dezembro e janeiro (Stammerjohn & Smith, 1996).

Atividades hidrotermais foram observadas nas sub-bacias ocidental ao redor na Ilha Deception, e central próxima a Ilha Bridgeman. A atividade hidrotermal pode influenciar o fornecimento de nutrientes e elevação da temperatura de águas superficiais contribuindo para o aumento da produtividade primária da região (Klinkhammer *et al.*, 1996).

Sarmiento & Toggweiler (1984) sugeriram que tanto os ciclos biogeoquímicos como os padrões de circulação do Oceano Austral desempenham importante papel no controle dos níveis de CO₂ da atmosfera. Diversos estudos realizados sugerem que o Oceano Austral atua como sumidouro de CO₂ atmosférico. A margem continental da Antártica é considerada uma das áreas

mais sensíveis às mudanças climáticas, e os sedimentos de fundo, portanto, são considerados registros importantes na investigação da evolução climática da região. O EB, é caracterizado pela sua elevada produtividade primária (Huntley *et al.*, 1991, Álvarez *et al.*, 2002), apresentando então um grande potencial como sumidouro de CO₂ atmosférico (Anadón & Estrada, 2002).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostragem

Para os propósitos deste trabalho, foram realizados 2 cruzeiros oceanográficos durante o Verão Austral de 2011 a bordo do Navio de Apoio Oceanográfico Ary Rongel da Marinha do Brasil, compreendendo a área localizada entre as latitudes 63°S – 60°S e longitudes 53°W – 62°W (FIG. 9 a 12).

FIGURA 9 – Navio de Apoio Oceanográfico Ary Rongel da Marinha do Brasil.

A primeira campanha de amostragem foi realizada entre os dias 10 a 16 de março de 2011, durante o final do Verão Austral, na 6ª fase da OPERANTAR XXIX, onde foram estabelecidas 47 estações de amostragem

superficial e 10 radiais horizontais superficiais (FIG. 10 e 11). A segunda campanha de amostragem foi realizada entre os dias 13 de outubro a 14 de novembro de 2011, durante o início do Verão Austral seguinte, na 1ª fase da OPERANTAR XXX, onde foram estabelecidas 17 estações de amostragem superficial (FIG. 12).

As amostras de água do mar coletadas são representativas da água de superfície. Tanto para a determinação dos radionuclídeos naturais quanto para as análises complementares, as amostras foram tomadas em frascos de polietileno com 2 L de capacidade, e em frascos estéreis com 250 mL de capacidade. As coordenadas geográficas das estações amostradas ao longo do Estreito de Bransfield são apresentadas na TAB. 1. A TAB. 2 descreve os perfis radiais coletados horizontalmente durante a OPERANTAR XXIX, representativos da amostragem passiva dos isótopos de Ra no percurso de navegação ao longo do Estreito de Bransfield.

FIGURA 10 – Mapa da localização das estações de amostragem superficial realizadas durante a OPERANTAR XXIX.

FIGURA 11 – Mapa da localização das radiais realizadas durante a OPERANTAR XXIX.

FIGURA 12 – Mapa da localização das estações de amostragem superficial realizadas durante a OPERANTAR XXX.

TABELA 1 – Coordenadas geográficas e data da coleta das estações superficiais de água do mar amostradas durante as expedições OPERANTAR XXIX e XXX.

Estação	Coordenadas geográficas		Operantar XXIX	Operantar XXX
	Latitude (°S)	Longitude (°W)	Data coleta	Data coleta
EB 001	60° 27' 99"	054° 01' 30"	14/03/2011	29/10/2011
EB 001α	61° 28' 89"	053° 16' 24"	-	29/10/2011
EB 002	61° 37' 13"	054° 57' 60"	14/03/2011	29/10/2011
EB 003	61° 59' 24"	056° 15' 20"	13/03/2011	-
EB 004	62° 39' 29"	059° 21' 21"	14/03/2011	-
EB 005	62° 55' 43"	059° 23' 45"	16/03/2011	30/10/2011
EB 006	63° 03' 32"	060° 14' 03"	15/03/2011	31/10/2011
EB 007	63° 33' 25"	061° 37' 93"	16/03/2011	-
EB 008	62° 48' 30"	057° 45' 42"	11/03/2011	-
EB 009	62° 29' 40"	058° 10' 10"	11/03/2011	30/10/2011
EB 010	62° 30' 10"	058° 31' 60"	14/03/2011	30/10/2011
EB 011	63° 03' 93"	057° 11' 56"	11/03/2011	-
EB 012	62° 56' 80"	057° 25' 67"	11/03/2011	-
EB 013	62° 18' 59"	058° 35' 44"	11/03/2011	-
EB 014	63° 17' 39"	056° 45' 53"	11/03/2011	-
EB 015	63° 05' 26"	057° 14' 18"	11/03/2011	-
EB 017	62° 50' 33"	058° 10' 61"	11/03/2011	-
EB 018	62° 32' 70"	058° 38' 50"	11/03/2011	30/10/2011
EB 019	62° 30' 15"	058° 50' 36"	11/03/2011	30/10/2011
EB 020	62° 22' 30"	059° 00' 12"	11/03/2011	-
EB 021	62° 35' 46"	059° 35' 74"	14/03/2011	-
EB 022	62° 52' 06"	058° 53' 97"	16/03/2011	30/10/2011
EB 023	62° 55' 31"	058° 44' 31"	16/03/2011	-
EB 026	63° 09' 14"	059° 15' 35"	15/03/2011	-
EB 027	63° 01' 00"	059° 33' 03"	15/03/2011	31/10/2011
EB 028	62° 51' 16"	059° 43' 59"	15/03/2011	30/10/2011
EB 029	62° 45' 32"	059° 49' 52"	15/03/2011	30/10/2011
EB 031	62° 52' 66"	060° 23' 73"	15/03/2011	31/10/2011
EB 032	63° 09' 13"	059° 59' 69"	15/03/2011	31/10/2011
EB 033	63° 16' 45"	059° 37' 83"	15/03/2011	-
EB 034	63° 23' 94"	059° 19' 74"	15/03/2011	-
EB 035	63° 31' 80"	059° 24' 00"	15/03/2011	-
EB 037	63° 30' 81"	060° 31' 78"	15/03/2011	-
EB 038	63° 17' 60"	060° 55' 87"	15/03/2011	31/10/2011
EB 039	63° 16' 60"	061° 23' 72"	15/03/2011	-
EB 040	62° 54' 89"	061° 45' 18"	16/03/2011	-
EB 041	62° 43' 95"	062° 09' 47"	16/03/2011	-
EB 044	62° 45' 43"	053° 00' 49"	12/03/2011	-
EB 045	62° 19' 16"	054° 32' 45"	12/03/2011	-
EB 046	61° 35' 71"	056° 57' 32"	13/03/2011	-
EB 047	61° 15' 46"	058° 04' 64"	13/03/2011	-
EB 049	62° 06' 50"	057° 33' 37"	12/03/2011	-
EB 050	62° 09' 74"	057° 25' 78"	12/03/2011	-
EB 051	61° 15' 45"	057° 18' 94"	12/03/2011	30/10/2011
EB 052	62° 22' 31"	057° 12' 05"	12/03/2011	-
EB 053	62° 28' 43"	057° 04' 96"	12/03/2011	-
EB 054	62° 34' 57"	056° 57' 67"	12/03/2011	-
EB 055	62° 39' 58"	056° 51' 92"	12/03/2011	-

TABELA 2 – Estações superficiais de água do mar que compreendem cada perfil radial horizontal amostrado para a determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra durante a OPERANTAR XXIX.

	Estações						
1ª Radial	EB 008	EB 009	EB 011	EB 012	EB 013	EB 014	
2ª Radial	EB 015	EB 017	EB 018	EB 019	EB 020		
3ª Radial	EB 049	EB 050	EB 051	EB 052	EB 053	EB 054	EB 055
4ª Radial	EB 003	EB 044	EB 045	EB 046	EB 047		
5ª Radial	EB 001	EB 002	EB 010	EB 021			
6ª Radial	EB 004	EB 021	EB 022	EB 023			
7ª Radial	EB 026	EB 027	EB 028	EB 029			
8ª Radial	EB 006	EB 031	EB 032	EB 033	EB 034	EB 035	
9ª Radial	EB 037	EB 038	EB 039	EB 040	EB 041		
10ª Radial	EB 005	EB 007	EB 013				

4.1.1. Amostragem para determinação de ^{234}Th total

Para a determinação de ^{234}Th total foram coletados 2 L de amostra de água do mar superficial em frascos de polietileno previamente limpos com solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A bordo do navio as amostras foram precipitadas e posteriormente filtradas a vácuo em papel de filtro em microfibras de vidro Millipore AP20047 com porosidade nominal de $0,45 \mu\text{m}$. Em seguida as amostras foram secas em temperatura ambiente e armazenadas em placas de Petri Nalgene até retorno ao Brasil (Rutgers Van der Loeff & Moore, 1999).

4.1.2. Amostragem para determinação de ^{210}Po e ^{210}Pb particulado

Para a quantificação de ^{210}Po e de ^{210}Pb particulado foram coletados 6 L de amostras de água do mar superficial em frascos de polietileno previamente limpos com solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A bordo do navio as amostras foram filtradas a vácuo em papel de filtro em microfibras de vidro Millipore AP20047 com porosidade nominal de $0,45 \mu\text{m}$. Os filtros com material particulado foram secos em temperatura ambiente e armazenados em placas de Petri Nalgene até retorno ao Brasil (Rutgers Van der Loeff & Moore, 1999).

4.1.3. Amostragem para determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra

As amostragens de água do mar para determinação dos isótopos naturais de Ra de meias-vidas longas foram realizadas diferentemente em cada uma das campanhas de amostragem.

Durante a OPERANTAR XXIX, foram coletadas as amostras na forma de perfis radiais horizontais, com o auxílio de uma bomba submersível do próprio navio. A água foi bombeada (profundidade de 5 m) diretamente em um suporte plástico vazado previamente preenchido com 25 g de fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 . Dessa maneira as amostras foram pré-concentradas passivamente nas fibras durante o percurso de cada radial em um fluxo de 1 L min^{-1} . Ao término de cada radial, as fibras pré-concentradas foram secas em temperatura ambiente e armazenadas em sacos de polietileno até retorno ao Brasil.

Na OPERANTAR XXX, foram coletados cerca de 200 L de água do mar superficial na profundidade de 5 m com auxílio de uma bomba submersível do próprio navio, que foram transferidos para barris de polietileno. Estas amostras foram pré-concentradas a bordo em colunas previamente preenchidas com 25 g de fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 , utilizando-se bomba submersível e um fluxo de percolação de 1 L min^{-1} . Ao término do processo, as fibras pré-concentradas foram secas em temperatura ambiente e armazenadas em sacos de polietileno até sua chegada ao Brasil (Rutgers Van der Loeff & Moore, 1999).

4.1.4. Amostragem para análises complementares

Para determinação de carbono orgânico total foram coletados cerca de 250 mL de amostra de água do mar superficial em frasco estéril Nalgene. A solução foi acidificada com 100 μL de HNO_3 ultrapuro Merck para evitar a adsorção da amostra nas paredes do recipiente e manter o $\text{pH} \leq 2,0$. As amostras foram mantidas congeladas até seu retorno ao Brasil. Foram coletados cerca de 250 mL para a determinação de salinidade.

4.1.5. Dificuldades da amostragem

Deve-se considerar que a pesquisa na Antártica é sempre incerta por ser uma região onde a mudança de clima acontece diversas vezes e com muita intensidade, e por mais que a equipe esteja preparada e que todo material esteja em perfeito funcionamento qualquer imprevisto é iminente. O continente Antártico é considerado o mais inóspito e prístino do planeta, sendo assim o trabalho de campo nesta região é complexo, e muitas vezes, é necessária a adaptação da pesquisa às condições da Antártica.

A princípio, na coleta da OPERANTAR XXIX deveriam ser repetidos cerca de 10 perfis verticais realizados em 2007 (Vieira, 2011), com algumas outras estações ao longo do Estreito de Bransfield para aumentar a malha amostral e se obter um melhor detalhamento da região de interesse. Entretanto, infelizmente, durante a campanha o CTD acoplado a Rosette do próprio navio foi danificado e por este motivo não foi possível a amostragem dos perfis verticais em função da profundidade da coluna d'água. Desta forma, na OPERANTAR XXIX foram realizadas 47 estações superficiais para a coleta de radionuclídeos naturais, carbono e nutrientes.

Na OPERANTAR XXX, havia-se novamente planejado reocupar os 10 perfis verticais de 2007 e algumas das estações realizadas na OPERANTAR XXIX que apresentaram dados mais relevantes. Contudo, antes mesmo do navio chegar a Antártica houve uma pane em um dos motores sendo necessário o reparo em Ushuaia (Argentina). Na continuação da viagem, logo na ocupação da primeira estação hidrográfica, o sensor CTD apresentou falhas e observou-se que o cabo de aço que sustentava a Rosette se encontrava comprometido, com o risco de perda do equipamento. Por estes motivos, a campanha amostral teve de ser modificada. Juntamente com os oficiais da Marinha, responsáveis pelo apoio e auxílio à pesquisa, decidiu-se que seriam repetidas as estações superficiais realizadas na OPERANTAR XXIX (47 estações).

No prosseguimento da OPERANTAR XXX ocorreu novo imprevisto que interrompeu a amostragem, devido a um incêndio no incinerador do navio. Além disso, alguns pontos amostrais próximos a Península Trinity e mais ao Sul do

Estreito de Bransfield não foram coletados devido à presença de gelo. Por fim, a coleta teve de ser suspensa por causa de nova quebra do motor. Assim, apenas puderam ser coletadas 17 estações superficiais no Estreito de Bransfield, 1 estação fixa na Baía do Almirantado e 3 perfis verticais do CHM (Centro de Hidrografia da Marinha).

Uma nova tentativa de coleta ainda durante a OPERANTAR XXX seria estudada devido ao insucesso das amostragens anteriores, mas por causa do incêndio que ocorreu na EACF em fevereiro de 2012, não foi possível o retorno a Antártica.

Vale ressaltar que as duas campanhas amostrais foram realizadas em épocas diferentes. A primeira campanha amostral foi realizada durante a OPERANTAR XXIX no final do Verão Austral, quando a maior parte do gelo já havia derretido e os processos biogeoquímicos marinhos já estavam ativos, devido ao aumento de temperatura e disponibilidade de nutrientes. Porém, a segunda campanha foi realizada durante a OPERANTAR XXX na fase inicial do Verão Austral seguinte, aonde parte da região de interesse, principalmente, na porção Sul do Estreito de Bransfield, ainda estava em processo de degelo com os ciclos biogeoquímicos marinhos se iniciando. É evidente que para uma melhor interpretação dos dados as duas campanhas deveriam ter sido realizadas durante a mesma época, porém devido à logística do PROANTAR nem sempre isso se torna possível.

É importante destacar o apoio, o comprometimento e a dedicação da tripulação embarcada com a segurança da equipe de pesquisadores e dos tripulantes e com o sucesso da pesquisa. Apesar dos percalços, foi possível realizar pesquisa científica substancial.

4.2. Determinação radioquímica de ^{234}Th total em amostras de água do mar

4.2.1. Princípio do método

A determinação de ^{234}Th total nas amostras de água do mar foi realizada pelo método modificado descrito por Rutgers Van der Loeff & Moore

(1999). O método baseia-se na coprecipitação do MnO_2 , que arrasta preferencialmente o ^{234}Th , deixando em solução outros radionuclídeos naturais eventualmente presentes. A medida de ^{234}Th é realizada pela detecção de seu produto de decaimento radioativo, o $^{234\text{m}}\text{Pa}$, emissor beta de alta energia, em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo.

4.2.2. Procedimento Radioquímico

A bordo do navio, logo após a coleta foram adicionados às amostras de água do mar cerca de 250 μL de KMnO_4 (6 g L^{-1}) e 100 μL de $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (40 g L^{-1}) e então a amostra foi homogeneizada e deixada em repouso por um período de 8 a 16 horas, para formação de um microprecipitado de MnO_2 que coprecipita o ^{234}Th e quantidades desprezíveis de ^{238}U . Os precipitados foram filtrados a vácuo em sistema Manifold, utilizando papel de filtro em microfibras de vidro Millipore AP20047 com porosidade nominal de $0,45 \mu\text{m}$. Após a filtração, as amostras foram secas e armazenadas em placas de Petri Nalgene até o retorno ao Brasil (FIG. 13 a,b,c).

No Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA/GMR) do IPEN, os filtros com os precipitados foram secos em estufa a 100°C por 1 hora e resfriados em dessecador por 30 minutos para posterior pesagem em balança analítica. Este procedimento foi repetido até obtenção de peso constante para determinação da massa do precipitado (FIG. 13 d,e).

FIGURA 13 – a) Precipitação das amostras de água do mar; b) Filtragem a vácuo em sistema Manifold; c) Filtros com microprecipitado de MnO_2 ; d) Secagem dos filtros em estufa; e) Resfriamento dos filtros em dessecador; f) Filtros na geometria de contagem; g e h) Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770.

Após a separação radioquímica, os filtros contendo o precipitado de MnO_2 foram colocados na geometria de contagem, ou seja, foram colocados em plaquetas de aço inox e cobertos por 2 folhas de papel alumínio e 1 de plástico filme para barrar partículas beta de baixa energia (FIG. 13 f). A medida de ^{234}Th foi realizada pela detecção de seu produto de decaimento radioativo, o $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ($t_{1/2} = 1,17$ minutos), radionuclídeo emissor beta de alta energia (2,29 MeV) em detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770, durante um período de 1 ciclo de 400 minutos (FIG. 13 g,h).

Passadas 6 meias-vidas do ^{234}Th ($t_{1/2} = 144$ dias) as amostras foram novamente medidas para corrigir possíveis contribuições de outros radionuclídeos

emissores beta eventualmente presentes na amostra e determinação da radiação de fundo da geometria de contagem. Em uma amostra padrão de água do mar contendo cerca de 2,5 dpm L⁻¹ de ²³⁴Th e 0,15 dpm L⁻¹ de ²²⁶Ra, a contribuição dos produtos de decaimento do ²²⁶Ra emissores beta e eventuais traços de ²³⁸U coprecipitados no MnO₂ é de cerca de 4 % da taxa de contagem beta total determinada na primeira semana após a amostragem.

A metodologia foi implementada facilmente, com exatidão e precisão ≤ 5 % (Benitez-Nelson *et al.*, 2001).

4.2.3. Cálculo da concentração de atividade de ²³⁴Th total

A concentração de atividade de ²³⁴Th total foi calculada a partir da seguinte equação:

$$A(^{234}\text{Th}) = \frac{Rn - BG}{EF\beta \cdot RQ \cdot Q} \quad (1)$$

Onde:

$A(^{234}\text{Th})$ = atividade de ²³⁴Th total na amostra de água (dpm L⁻¹);

RQ = rendimento químico médio do processo de microprecipitação, determinado pela recuperação de um traçador de ²²⁹Th em um conjunto de 104 amostras de água do mar. As amostras deste teste foram processadas no LRA do IPEN e encaminhadas para o Laboratório Marinho de Mônaco da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA-NAMEL), aonde as concentrações de ²²⁹Th foram quantificadas por espectrometria de massas (ICP-MS). A maior parte dos resultados apresentou recuperação superior a 85 %, com rendimento químico médio final de 91,3 % (n = 104). Deste conjunto, apenas 19 amostras apresentaram rendimento químico inferior a 85 %, demonstrando que nestes casos houve perda do precipitado de MnO₂ durante as etapas de separação radioquímica e filtração.

Rn = taxa de contagem beta total da amostra de água na geometria de contagem, variando de 2 a 4 cpm, cerca de 1 ordem de grandeza maior que a radiação de fundo beta total do detector (cpm);

BG = taxa de contagem da radiação de fundo do detector (cpm), que variou de 0,547 a 0,930 cpm, na voltagem de operação de 1.650 Volts.

EF β = eficiência de contagem beta total, cujos valores foram de cerca de 40 % (com variações < 2 % entre os 10 detectores utilizados) para a energia beta do ^{234m}Pa de 2,0 MeV (cpm dpm $^{-1}$);

Q = quantidade de amostra (L).

4.2.4. Validação da metodologia para determinação de ^{234}Th total

A metodologia da determinação de ^{234}Th em 2 L de amostras de água do mar foi desenvolvida e validada por Benitez-Nelson *et al.* (2001). A validação envolveu uma série de determinações em laboratório e em campo. As vantagens desta metodologia da quantificação de ^{234}Th em pequenos volumes contemplam a sua facilidade de amostragem, processamento e baixas incertezas analíticas quando comparada com outras técnicas que envolvem a sua extração em cartuchos de acrílico impregnados com MnO_2 e/ou a precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ seguida de cromatografia de troca-iônica e espectrometria (Buesseler *et al.*, 2001).

O principal exercício de intercalibração para validação do método foi realizado no “Natural Energy Laboratory of Hawaii (NELHA)”. Neste laboratório, uma linha bombeou amostras de água do mar da profundidade de 600 m, num fluxo de 64 m 3 min $^{-1}$. Este local foi considerado ideal para realização do experimento, por causa do fornecimento ininterrupto de água do mar, com composição química praticamente estável ao longo do tempo. As amostras foram coletadas e processadas para a determinação de ^{234}Th total utilizando-se diferentes métodos durante o período de 3 semanas. A salinidade da água do mar a 600 m de profundidade manteve-se constante (34,381 $\pm$ 0,033) e a

concentração de nutrientes dissolvidos tais como nitrato e fosfato foram estáveis e típicos dos observados em outras águas profundas ($\text{NO}_3^- = 39,9 \pm 2,3 \mu\text{M}$; $\text{PO}_4^{3-} = 3,1 \pm 0,1 \mu\text{M}$).

Para os fins da validação 3 diferentes metodologias foram utilizadas:

- a precipitação de ^{234}Th a partir do volume de 20 L de água do mar – procedimento original descrito em detalhes por Rutgers van der Loeff & Moore (1999);
- a microprecipitação de ^{234}Th com MnO_2 a partir do volume de 2 L de água do mar (método utilizado neste trabalho) seguida da contagem beta total em detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo;
- a precipitação do ^{234}Th com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a partir do volume de 20 L de água do mar (Anderson & Fleer, 1982).

O estudo demonstrou que os 3 métodos radiométricos testados são os mais sensíveis para a determinação de ^{234}Th total em água do mar. Quando comparados entre si, todos os métodos testados produziram resultados médios da atividade de ^{234}Th total idênticos, considerando-se as incertezas globais. Em todos os casos envolvendo tanto espectrometria gama, quanto a contagem beta total, os erros da determinação de ^{234}Th foram reportados para 1σ (na estimativa de incertezas associadas a estatística das contagens). Estes erros foram facilmente quantificados como a propagação da raiz quadrada do número total de contagens detectadas (Stevenson, 1965). Neste sentido, as amostras de 20 L de água do mar contadas imediatamente após a amostragem por longo período de tempo (espectrometria gama) apresentaram maiores contagens líquidas e os menores erros associados. Para os efeitos deste estudo, considerou-se a variabilidade entre replicatas e/ou o desvio padrão das medidas, como uma estimativa global da incerteza dos métodos avaliados. Esta variabilidade deve ser maior que o erro devido apenas à estatística de contagem, pois leva em conta a propagação dos erros associados à calibração dos detectores e processamento das amostras.

A comparação dos resultados obtidos utilizando-se os 3 diferentes métodos é apresentada na TAB. 3. Pode-se observar que o menor desvio padrão relativo (~ 5 %) foi obtido para a determinação de ^{234}Th total pelo método de coprecipitação com MnO_2 e contagem beta total a partir do volume de 2 L de amostra. Em contraste, a determinação de ^{234}Th a partir do volume de 20 L utilizando a precipitação com MnO_2 / contagem gama e precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ apresentaram os maiores desvios padrão relativos. É interessante notar que o desvio padrão relativo foi geralmente 2 a 3 vezes maior que o erro de contagem, o que indica que as incertezas globais não dependem única e exclusivamente da estatística das medidas.

TABELA 3 – Resultados do exercício de intercomparação da determinação de ^{234}Th em água do mar utilizando-se 3 diferentes métodos (NELHA – 600 m de profundidade).

Vol. (L)	Método	^{234}Th (dpm L ⁻¹)	Desvio padrão (%)	Erro de contagem (1 σ)	N
20	Mn-ppt/ beta	1,94 $\pm$ 0,19	9,8	2,6	18
2	Mn-ppt/ beta	2,07 $\pm$ 0,12	5,6	3,4	4
20	Mn-ppt/ gama	1,99 $\pm$ 0,22	10,9	3,5	7
20	Fe-ppt/ beta	2,03 $\pm$ 0,31	15,5	3,9	6

Para a determinação de ^{234}Th total, a metodologia que utiliza cartuchos de acrílico impregnados com MnO_2 mostrou desvantagens significativas quando comparado com o método de pequeno volume (2 L). Além de um esforço maior, a amostragem deste método é mais custosa e demorada, e muitas vezes, necessita que se use 2 cartuchos em série para a determinação da eficiência total do processo de extração. Estas eficiências podem variar de 10 % a 30 % entre um par de colunas em série. Isto resulta num acréscimo na incerteza global de 10 % a 15 %. Por outro lado, um atributo positivo desta metodologia é que o ^{234}Th pode ser detectado diretamente por espectrometria gama, sem a necessidade de separações radioquímicas mais demoradas.

Concluiu-se a partir deste estudo que a precisão e exatidão do método de coprecipitação de ^{234}Th a partir do volume de 2 L é igual ou melhor às aquelas obtidas com outras metodologias.

4.3. Estimativa das concentrações de ^{238}U em amostras de água do mar a partir da correlação com a salinidade

Uma relação linear entre a concentração de ^{238}U e a salinidade é bem estabelecida na literatura, devido o ^{238}U ser um radionuclídeo de meia-vida longa de caráter conservativo na água do mar, à sua atividade variar pouquíssimo em função da profundidade e à pequena variação de salinidade em águas oceânicas da Antártica e do Ártico (Owens *et al.*, 2011). A concentração de ^{238}U é proporcional à salinidade de acordo com a relação (Chen *et al.*, 1986):

$$^{238}\text{U}(\text{dpm L}^{-1}) = 0,069 \times \text{Salinidade} \quad (2)$$

4.4. Determinação radioquímica de ^{210}Po em amostras de água do mar

4.4.1. Princípio do método

Neste projeto foram utilizadas 2 metodologias diferentes para a determinação de ^{210}Po nas amostras de material particulado (Nieri Neto, 1996; Damatto *et al.*, 2009). A técnica para determinação de ^{210}Po consiste na deposição espontânea dos isótopos de Po em disco de Ag, Cu ou Ni em meio HCl e a determinação da sua atividade é realizada por espectrometria alfa em um detector de barreira de superfície (IAEA, 2009).

4.4.2. Procedimento radioquímico utilizado para a determinação de ^{210}Po nas amostras da OPERANTAR XXIX (Damatto *et al.*, 2009)

A bordo do navio, após a coleta as amostras de água do mar (volumes de 2 a 6 L) foram filtradas a vácuo em sistema Manifold, utilizando papel de filtro em microfibras de vidro Millipore AP20047 com porosidade nominal de 0,45 μm . A seguir, os filtros foram secos e armazenados em placas de Petri Nalgene até o retorno ao Brasil (FIG. 14 a,b).

No LRA, os filtros com o material particulado foram secos em estufa na temperatura $\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e resfriados em dessecador por 30 minutos, para pesagem em balança analítica. Este procedimento foi repetido até obtenção de peso constante para determinação da massa do material particulado (FIG. 14 c,d).

Os filtros foram colocados em béqueres de teflon, aos quais foram adicionados 100 μL do traçador de ^{209}Po ($A = 2,0599\text{ Bq mL}^{-1}$) e 2 mL de HF 40 % para dissolução do papel de filtro. Em seguida as amostras foram levadas à secar em chapa aquecedora com temperatura controlada ($\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) para evitar perdas do Po por volatilização (FIG. 14 e).

Para eliminação da matéria orgânica presente nos particulados, foram adicionados às amostras 10 mL HNO_3 65 % concentrado e gotas de H_2O_2 30 % sob aquecimento (temperatura $\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este processo foi realizado até que se obtivesse uma amostra límpida.

Posteriormente, foram adicionados 10 mL HCl concentrado sob aquecimento (temperatura $\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) até a secar. Este processo foi repetido 3 vezes e por fim foram adicionados 5 mL de HCl 6,25 M (FIG. 14 f).

As amostras foram filtradas à vácuo com funil de Büchner de porcelana e kitassato de vidro utilizando papel de filtro em microfibras de vidro Millipore AP20047 com porosidade nominal de 0,45 μm . A solução filtrada foi transferida com água ultrapura para um tubo de centrifuga e o papel de filtro com as impurezas foi descartado em lixo radioativo.

FIGURA 14 – a) Filtragem das amostras à vácuo em sistema Manifold; b) Filtros com material particulado; c) Secagem dos filtros em estufa; d) Pesagem dos filtros em balança analítica; e) Lixiviação dos filtros; f) Abertura total das amostras; g) Banho-maria com agitação constante para deposição espontânea dos isótopos de Po em disco de Ag; h) Amostras de Po depositadas em disco de Ag; i) Espectrômetro alfa de barreira de superfície, modelo *Alpha Analyst* da Canberra.

À solução filtrada foram adicionados 10 mL de cloridrato de hidroxilamina 20 %, 10 mL de citrato de sódio 25 %, que atuam como agentes complexantes de Fe^{+3} , diminuindo a deposição de interferentes no disco de Ag, e 200 μL de carregador de Bi^{+3} (50 g L^{-1}). A solução resultante foi diluída com água purificada até 100 mL, e o pH foi ajustado a 1,5 com a adição de HCl 6,25 M e/ou NH_4OH .

Os discos de Ag foram devidamente polidos, lavados, secos, e foram presos em suportes de polietileno. A seguir, estes suportes foram colocados em tubos de centrífuga contendo a solução citada anteriormente.

Os tubos contendo a solução e os discos de Ag foram deixados em banho-maria, com temperatura controlada $\leq 80\text{ }^\circ\text{C}$ e agitação constante, por um

período de 4 horas para que ocorresse a deposição espontânea dos isótopos de Po em disco de Ag. Após o período de deposição, os discos foram retirados, lavados abundantemente com água ultrapura e deixados secar em temperatura ambiente. Os discos foram contados em um detector de barreira de superfície, modelo *Alpha Analyst* da Canberra, para a realização da medida do Po por um período de 300.000 segundos (FIG. 14 g,h,i).

4.4.3. Procedimento radioquímico utilizado para a determinação sequencial de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ nas amostras da OPERANTAR XXX (Nieri Neto, 1996)

A determinação de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ foi realizada por um método radioquímico sequencial onde os isótopos de Po são depositados espontaneamente em discos de Cu em meio de HCl. A atividade do ^{210}Po é determinada por espectrometria alfa em um detector de barreira de superfície. O ^{210}Pb é coprecipitado como PbCrO_4 e sua medida é realizada pelo seu produto de decaimento radioativo, o ^{210}Bi , emissor beta, em detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo.

A bordo do navio, após coleta as amostras foram filtradas a vácuo em sistema Manifold utilizando papel de filtro em microfibra de vidro Millipore AP20047, com porosidade nominal de 0,45 μm . Os filtros foram secos e armazenados em placas de Petri Nalgene até o retorno ao Brasil (FIG. 15 a,b).

No LRA os filtros com o material particulado foram secos em estufa (temperatura $\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 1 hora e resfriados em dessecador por 30 minutos para obtenção da massa em balança analítica. O procedimento foi repetido até obtenção de peso constante para determinação da massa do material particulado (FIG. 15 c,d,e).

FIGURA 15 – a) Filtragem à vácuo das amostras em sistema Manifold; b) Filtros com material particulado; c) Secagem dos filtros em estufa; d) Resfriamento dos filtros em dessecador; e) Pesagem dos filtros em balança analítica; f) Lixiviação dos filtros; g) Abertura total das amostras; h) Diluição das amostras com água purificada e adição de reagentes; i) Amostras sob aquecimento em chapa aquecedora; j) Amostras precipitadas com Na_2S 1 M; k) Filtragem a vácuo das amostras em sistema Millipore; l) Dissolução dos filtros sob aquecimento em chapa aquecedora; m e n) Banho-maria com agitação constante para deposição espontânea dos isótopos de Po em disco de Cu; o) Amostra de Po depositada em disco de Cu; p) Espectrômetro alfa de barreira de superfície, modelo *Alpha Analyst* da Canberra.

Os filtros foram colocados em béqueres de teflon e lixiviados com a adição de 2 mL de HF 40 % para dissolução do papel de filtro. A seguir, as amostras foram levadas à secagem em chapa aquecedora com temperatura controlada ($\leq 80^\circ\text{C}$) para evitar perdas do Po por volatilização (FIG. 15 f).

As amostras foram ressuspensas com 10 mL HNO_3 65 % concentrado e gotas de H_2O_2 30 % sob aquecimento (temperatura $\leq 80^\circ\text{C}$) até secura. Este procedimento foi repetido até eliminação total da matéria orgânica.

Após abertura total, as amostras foram transferidas para béqueres de vidro de 500 mL de capacidade com auxílio de água ultrapura e seu volume foi ajustado para 300 mL. Nesta solução foram adicionados gotas de vermelho de metila, 10 mL de solução de NaOH 20 mol L^{-1} para ajuste de pH 7,0 (viragem de cor de vermelho para amarelo) e por fim foram adicionados 1 mL de carregador de Pb^{+2} (20 mg mL^{-1}) e 100 μL de traçador de ^{209}Po ($A = 1,7251\text{ Bq mL}^{-1}$) (FIG. 15 g,h).

A solução foi levada para aquecimento em chapa aquecedora com temperatura controlada ($\leq 80^\circ\text{C}$) e então foram adicionados 2 mL de Na_2S (1 mol L^{-1}) para formação dos precipitados de Pb(Po)S . A solução foi deixada decantar por uma noite (FIG. 15 i,j).

As amostras foram filtradas à vácuo em sistema Millipore utilizando papel de acetato com porosidade nominal de $0,45\text{ }\mu\text{m}$. Os filtros contendo o precipitado Pb(Po)S foram transferidos para béqueres de vidro de 50 mL de capacidade, aos quais foram adicionados 20 mL de HNO_3 65 % concentrado sob aquecimento ($\leq 80^\circ\text{C}$) para oxidação de S^{-2} a SO_4^{-2} e dissolução do papel de filtro (FIG. 15 k).

Terminada a oxidação do precipitado (coloração do precipitado muda de preta para branca) a solução foi levada a secura e posteriormente foram adicionados 0,5 mL de HNO_3 65 % concentrado e 40 mL de água purificada (FIG. 15 l).

A solução foi transferida para tubo de centrífuga com auxílio de água ultrapura e posteriormente foi centrifugada por 15 minutos a 1.700 rpm. Nesta etapa, os isótopos de Po se encontram no sobrenadante e o Pb é separado no precipitado de PbSO_4 .

Os discos de Cu foram previamente limpos com HCl concentrado, lavados, secos e presos em suportes de polietileno. A solução foi transferida para um frasco de polietileno contendo o disco de Cu preso no suporte, aonde foram adicionados cerca de 0,05 g de ácido ascórbico e 20 mL de HCl 2 M. O frasco foi colocado em banho-maria com temperatura controlada ($\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) sob agitação constante por um período de 4 horas para que ocorresse a deposição espontânea dos isótopos de Po em disco de Cu (FIG. 15 m,n,o).

Ao término da deposição dos isótopos de Po em disco de Cu, a solução foi transferida para seu respectivo tubo de centrífuga (contendo o precipitado de PbSO_4) e o disco de Cu foi retirado, lavado abundantemente com água purificada e deixado secar em temperatura ambiente. A medida do Po foi realizada pela contagem no espectrômetro alfa de barreira de superfície modelo *Alpha Analyst* da Canberra por um período de 300.000 segundos (FIG. 15 p).

O sobrenadante (utilizado para a deposição do Po) e o precipitado foram transferidos para um béquer de vidro de 500 mL de capacidade e a solução foi avolumada para 300 mL com água ultrapura. À solução foram adicionados 4 mL de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 40 % sob aquecimento para dissolução completa do precipitado de PbSO_4 (FIG. 16 a).

Em seguida a amostra foi filtrada em sistema comum em papel de filtro faixa preta (filtragem rápida). O pH foi ajustado para 4,5 – 5,0 com a adição de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 40 % e então foi levada para aquecimento. Após o aquecimento foi adicionado à solução 1 mL de Na_2CrO_4 30 % para formação do precipitado PbCrO_4 e a amostra foi deixada decantar por uma noite (FIG. 16 b).

As amostras foram filtradas com auxílio de solução de álcool etílico PA 50 % em sistema Millipore utilizando papel de filtro em microfibra de vidro Millipore AP20047 com porosidade nominal de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ (FIG. 16 c).

FIGURA 16 – a) Dissolução do PbSO_4 ; b) Precipitação das amostras com Na_2CrO_4 30%; c) Filtragem a vácuo das amostras precipitadas em sistema Millipore; d) Filtros com precipitado de PbCrO_4 ; e) Secagem dos filtros em estufa; f) Resfriamento dos filtros em dessecador; g) Pesagem dos filtros em balança analítica; h) Filtros na geometria de contagem; i e j) Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, Berthold LB 770.

Os filtros foram secos em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e resfriados em dessecador por 30 minutos, para posterior pesagem em balança analítica. O procedimento foi repetido até obtenção de peso constante para determinação do rendimento químico do processo (FIG. 16 d,e,f).

Os filtros contendo os precipitados foram colocados na geometria de contagem, envoltos por papel tipo *Contact*, dispostos em plaquetas de aço inox e cobertos com uma película de poliéster aluminizada. A medida de ^{210}Pb foi realizada pela detecção de seu produto de decaimento radioativo, o ^{210}Bi , radionuclídeo emissor beta de alta energia em detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770, durante um período de 1 ciclo de 200 minutos. A contagem foi realizada após 10 dias da data de

precipitação, tempo este necessário para que o ^{210}Pb atinja equilíbrio com o ^{210}Bi (FIG. 16 h,i,j).

4.4.4. Cálculo da concentração de atividade de ^{210}Po

A concentração de atividade de ^{210}Po foi calculada a partir da seguinte equação:

$$A(^{210}\text{Po}) = \left(\frac{Rn(^{210}\text{Po}) - BG}{t \times EF\alpha \times RQ \times Q} \right) \times 60 \quad (3)$$

Onde:

$A(^{210}\text{Po})$ = atividade de ^{210}Po (dpm L^{-1});

$Rn(^{210}\text{Po})$ = área relativa ao pico do ^{210}Po (counts);

BG = área relativa à radiação de fundo do detector (counts);

t = tempo de contagem (s);

$EF\alpha$ = eficiência de contagem alfa (cps dps^{-1});

RQ = rendimento químico do processo de deposição espontânea, determinado pela recuperação do traçador de ^{209}Po ;

Q = quantidade de amostra (L).

4.4.4.1. Determinação da eficiência de contagem alfa para a quantificação de ^{210}Po

Para determinação da eficiência de contagem alfa foi utilizada uma fonte de ^{241}Am com atividade nominal de 55,5 kBq fornecida pela *Amersham International*, que foi contada em espectrômetro alfa por 300 segundos na mesma geometria de contagem das amostras. O cálculo da eficiência da contagem alfa foi realizado pela seguinte equação:

$$EF\alpha = \frac{Cf}{Af \times t} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

$EF\alpha$ = eficiência de contagem alfa (cps dps⁻¹);

Cf = contagem da fonte de ²⁴¹Am (cps);

Af = atividade corrigida da fonte de ²⁴¹Am (Bq);

t = tempo de contagem da fonte de ²⁴¹Am (s).

O valor médio da eficiência de contagem alfa do detector utilizado para determinação de ²¹⁰Po nas amostras da OPERANTAR XXIX foi de 0,46 cps dps⁻¹, e o valor médio da eficiência do detector utilizado para determinação de ²¹⁰Po nas amostras da OPERANTAR XXX foi de 0,2297 cps dps⁻¹ ± 0,0073.

4.4.4.2. Determinação da curva de calibração canal x energia

A curva de calibração da energia em função do canal foi determinada a fim de se obter a localização exata dos picos correspondentes às energias das partículas emitidas pelos radioisótopos de interesse. Neste estudo os isótopos ²⁰⁹Po e ²¹⁰Po emitem partículas com energias de 4,885 MeV e 5,304 MeV, respectivamente.

Para obtenção da curva de calibração foi utilizada uma fonte tríplice (AMR 43) composta por ²⁴¹Am (5,4856 MeV), ²⁴⁴Cm (5,8046 MeV) e ²³⁹Pu (5,1566 MeV) com atividade nominal de 5,55 kBq fornecida pela *Amersham International*, a qual foi contada em espectrômetro alfa por 300 segundos na mesma geometria de contagem das amostras.

A equação da reta foi construída a partir das energias de ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm e ²³⁹Pu:

$$E = 0,0067 \cdot C + 0,033 \quad (5)$$

Onde:

E = energia (MeV);

C = canal.

4.4.4.3. Determinação da radiação de fundo

Para determinação da radiação de fundo do detector foi realizada medida dos discos de Ag e Cu previamente limpos por 300.000 segundos na mesma geometria de contagem das amostras.

4.4.4.4. Determinação do rendimento químico

O rendimento químico do processo foi determinado pela recuperação obtida do traçador ^{209}Po adicionado no início de cada análise. As soluções de traçador ^{209}Po com atividade de 2,0599 Bq de $^{209}\text{Po mL}^{-1}$ utilizada nas amostras da OPERANTAR XXIX e com atividade de 1,7251 Bq de $^{209}\text{Po mL}^{-1}$ utilizada nas amostras da OPERANTAR XXX para determinação de ^{210}Po foram preparadas a partir de uma solução padrão de ^{209}Po fornecida pelo *National Institute of Standards & Technology* (NIST).

A equação utilizada para calcular o rendimento químico do processo foi:

$$RQ\% = \frac{Rn(^{209}\text{Po}) - BG}{t \times EF\alpha \times A(^{209}\text{Po})} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

RQ % = rendimento químico (%);

$Rn(^{209}\text{Po})$ = área relativa ao pico do ^{209}Po (counts);

BG = área relativa à radiação de fundo do detector (counts);

t = tempo de contagem (s);

$EF\alpha$ = eficiência de contagem alfa (cps dps⁻¹);

$A(^{209}\text{Po})$ = atividade de traçador ^{209}Po adicionado à amostra no início de cada análise (Bq).

O valor médio do rendimento químico das análises realizadas na OPERANTAR XXIX foi de 30 %, e na OPERANTAR XXX os valores estiveram entre 22,09 e 61,35 %.

4.4.4.5. Determinação do limite inferior de detecção (LID)

O cálculo do LID é dado por:

$$LID = \frac{4,66 \times \sqrt{Rn(^{210}\text{Po})}}{t \times EF\alpha \times RQ \times Q} \quad (7)$$

Onde:

LID = limite inferior de detecção;

$Rn(^{210}\text{Po})$ = taxa de contagem do branco do processo (counts);

t = tempo de contagem (s);

$EF\alpha$ = eficiência de contagem alfa (cps dps⁻¹);

RQ = rendimento químico (%);

Q = quantidade de amostra de água purificada utilizada como branco do processo (L);

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

4.4.4.6. Validação da metodologia para determinação de ^{210}Po

A metodologia utilizada para quantificar ^{210}Po na OPERANTAR XXX, que tem a vantagem de permitir a separação sequencial de ^{210}Pb na mesma amostra, foi validada pela participação do LRA no teste de proficiência organizado pela IAEA, intitulado “The IAEA-CU-2007-09 world-wide open proficiency test on the determination of ^{210}Po in water”. Um total de 3 amostras de água foram analisadas em triplicata utilizando-se a metodologia descrita por Nieri Neto (1996). As incertezas foram inferiores a 3 % e a precisão ≤ 5 %. A avaliação geral dos resultados reportados nesta intercomparação indicou boa concordância com os valores de referência estabelecidos pela IAEA e não foram influenciados por erros sistemáticos. Os resultados obtidos são apresentados na TAB. 4.

TABELA 4 – Resultados da validação da metodologia de quantificação do ^{210}Po , pela participação no IAEA-CU-2007-09.

Amostra	Valor IAEA $\pm$ Incerteza (Bq L^{-1})	Valor LRA $\pm$ Incerteza (Bq L^{-1})	Desvio padrão (%)	Erro relativo (%)	N
1	$52,8 \pm 1,4$	49 ± 2	4,9	7,2	3
2	$101,6 \pm 2,8$	96 ± 3	4,2	5,5	3
3	$52,8 \pm 1,4$	47 ± 2	5,0	10,9	3

Para validação do método utilizado para determinação de ^{210}Po na OPERANTAR XXIX foram preparadas 5 amostras de material de referência – *Irish Sea Sediment* (IAEA-385) fornecida pela IAEA. Foram pesados cerca de 0,5 g de material de referência em balança analítica, os quais foram analisados de acordo com a metodologia descrita por Damatto *et al.* (2009). Os valores obtidos estão apresentados na TAB.5.

TABELA 5 – Resultados das concentrações de ^{210}Po determinadas no material de referência IAEA-385.

Amostra (N)	Valor IAEA	Valor LRA	Desvio padrão (%)	Erro relativo (%)
IAEA-385 (5)	20,97	21,68	3,9	16,1

4.4.4.7. Cálculo da concentração de atividade de ^{210}Pb

A concentração de ^{210}Pb foi determinada a partir da seguinte expressão:

$$A(^{210}\text{Pb}) = \frac{Rn - BG}{60 \times RQ \times EF\beta \times Q \times (1 - e^{-\lambda t})} \quad (8)$$

Onde:

$A(^{210}\text{Pb})$ = atividade de ^{210}Pb (Bq L^{-1});

Rn = taxa de contagem beta total (cpm);

BG = taxa de radiação de fundo beta total (cpm);

RQ = rendimento químico (%);

$EF\beta$ = eficiência de contagem beta total (cps dps^{-1});

Q = quantidade de amostra (L).

λ = constante de desintegração do ^{210}Bi ($0,183 \text{ d}^{-1}$);

t = tempo entre a data da precipitação até a data da contagem (d);

60 = fator de conversão.

4.4.4.8. Determinação da eficiência da contagem beta total de ^{210}Pb

A eficiência da contagem beta total utilizada no cálculo da atividade do ^{210}Pb foi determinada pela equação:

$$EF\beta = \frac{Rn - BG}{A_{\text{corr}}(^{210}\text{Pb}) \times 60 \times RQ} \quad (9)$$

Onde:

$EF\beta$ = eficiência de contagem beta total para a medida ^{210}Pb (cps dps^{-1});

R_n = taxa de contagem beta total obtida (cpm);

BG = taxa de radiação de fundo beta total (cpm);

$A_{\text{corr}}(^{210}\text{Pb})$ = atividade do padrão de ^{210}Pb corrigida para a data da medida (Bq);

RQ = rendimento químico;

60 = fator de conversão.

Os valores das eficiências de contagem beta total para a determinação de ^{210}Pb no detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo Berthold LB 770 são apresentados na TAB. 6.

TABELA 6 – Valores das eficiências de contagem beta total para ^{210}Pb :

Detector	Eficiência beta ^{210}Pb (cps dps^{-1})
1	0,2734
2	0,2658
3	0,1960
4	0,2634
5	0,2675
6	0,2732
7	0,2670
8	0,2079
9	0,2690
10	0,2715

4.4.4.9. Determinação da radiação de fundo, rendimento químico gravimétrico e limite inferior de detecção do método

A radiação de fundo do detector foi realizada pela medida do detector vazio com o mesmo tempo de contagem da amostra, 1 ciclo de 200 minutos. Devido à baixa radiação de fundo este detector permite medir amostras que contenham níveis de radiatividade ambiental.

O rendimento químico do processo foi quantificado por gravimetria, correlacionando-se a massa dos precipitados com a massa do carregador de Pb^{2+}

(20 mg mL⁻¹) adicionados às amostras no início de cada análise. O rendimento químico do procedimento radioquímico apresentou valor médio de 82 %.

O limite inferior de detecção (LID) do método foi estimado utilizando-se a equação 7. O valor médio do LID foi de 4,9 mBq L⁻¹.

4.4.4.10. Validação da metodologia sequencial para determinação de ²¹⁰Pb

A metodologia utilizada na determinação de ²¹⁰Pb foi validada pela participação trimestral do LRA no Programa Nacional de Intercomparação Interlaboratorial coordenado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Para tanto, alíquotas representativas da massa de 125 g das amostras de intercomparação foram diluídas com água ultrapura para o volume de 1 L e foram precipitadas de acordo com a metodologia descrita por Nieri Neto (1996). As amostras foram analisadas em quadruplicata. As incertezas do método foram inferiores a 10 %. A avaliação dos resultados obtidos tem demonstrado boa concordância com os valores de referência estabelecidos pelo IRD.

4.5. Determinação radioquímica de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra em amostras de água do mar

4.5.1. Princípio do método

Os isótopos de Ra de meias-vidas longas foram pré-concentrados por percolação em fibras de acrílico impregnadas com MnO₂. A determinação de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra foi realizada pela contagem alfa e beta total, respectivamente, de um precipitado de Ba(Ra)SO₄, em detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo (Oliveira, 1993).

4.5.2. Procedimento radioquímico

A bordo do navio, as amostras foram percoladas em fibras de acrílico previamente impregnadas com MnO_2 . Após percolação das fibras, o excesso de água foi retirado e as mesmas foram armazenadas em sacos plásticos “zip lock” até retorno ao Brasil (FIG. 17 a,b,c).

No LRA, as fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 foram colocadas em béqueres de vidro, aos quais foram adicionados 400 mL de HCl concentrado e levados para aquecimento em chapa aquecedora com temperatura controlada ($\leq 80^\circ\text{C}$) para evitar dissolução do acrílico, até redução do Mn^{+4} para Mn^{+2} (viragem de cor de verde para amarelo) (FIG. 17 d).

Em seguida, a solução foi filtrada em sistema comum em papel de filtro de faixa preta (filtragem rápida) e ao filtrado foram adicionados 5 mL de cloridrato de hidroxilamina 20 % para complexar o Mn presente na amostra, 1 mL de carregador de Ba^{+2} (20 mg mL^{-1}), 1 mL de carregador de Pb^{+2} (20 mg mL^{-1}), 5 mL de ácido cítrico 1 M para complexar o Fe, e foram levadas para aquecimento (FIG. 17 e).

Após o aquecimento, foram adicionados 50 mL de H_2SO_4 3 M sob agitação constante para precipitação de todos os sulfatos presentes na amostra, e as amostras foram deixadas decantar por uma noite.

No dia seguinte, o sobrenadante foi retirado com auxílio de bomba de vácuo e desprezado. O precipitado foi transferido com água ultrapura para um tubo de centrifuga e foi centrifugado por 15 minutos a 1.700 rpm. O sobrenadante foi novamente retirado e desprezado, o precipitado foi lavado com 40 mL de H_2SO_4 0,1 M e centrifugado. Mais uma vez o sobrenadante foi retirado e desprezado. Foram realizadas duas etapas de purificação no precipitado para eliminar possíveis elementos interferentes presentes na amostra.

FIGURA 17 – a) Percolação da amostra pela fibra em recipiente vazado b) Tambores para coleta das amostras de água do mar e percolação da amostra pela fibra na coluna; c) Fibras de acrílico impregnadas com MnO_2 após percolação das amostras; d) Amostras sob aquecimento em chapa aquecedora para redução do Mn^{+4} a Mn^{+2} ; e) Filtragem das amostras em sistema comum; f) Precipitação das amostras; g) Filtração a vácuo das amostras em sistema Millipore; h e i) Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, Berthold LB 770.

Na primeira purificação, foram adicionados ao precipitado 2,0 g de NTA (ácido nitrilotriacético), 40 mL de água ultrapura, 4 gotas de indicador de vermelho de metila, e 2 mL de hidróxido de sódio 6 M. As amostras foram aquecidas em banho-maria até dissolução total do precipitado e a esta solução foram

adicionados 5 mL de solução de sulfato de amônio 25 mg mL^{-1} e 5 mL de ácido acético glacial PA para que ocorresse a precipitação. As amostras foram deixadas decantar por uma noite. Posteriormente, os tubos de centrífuga foram centrifugados por 15 minutos a 1.700 rpm, o sobrenadante foi desprezado e o precipitado foi lavado com acetato de amônio 40 % e foi novamente centrifugado e o sobrenadante desprezado.

Na segunda purificação, foram adicionados ao precipitado 2,0 g de EDTA (ácido etileno diaminotetraacético), 40 mL de água ultrapura, 4 gotas de indicador de vermelho de metila, e 5 mL de hidróxido de amônio PA. As amostras foram aquecidas em banho-maria até dissolução total do precipitado e obtenção de uma solução límpida, e por fim foram adicionados 5 mL de sulfato de amônio (25 mg mL^{-1}) e 5 mL de ácido acético glacial PA para formação do precipitado de Ba(Ra)SO_4 . As amostras foram deixadas decantar por uma noite (FIG. 17 f).

As amostras foram filtradas com auxílio de solução de álcool etílico PA 50 % em sistema Millipore utilizando papel de filtro em microfibra de vidro Millipore AP20047 com porosidade nominal de $0,45 \mu\text{m}$ (FIG. 17 g).

Os filtros foram colocados na geometria de contagem, em plaquetas de aço inox e guardados até o momento da contagem, 21 dias após a data precipitação, tempo este necessário para que os pais atingssem equilíbrio com seus filhos, em detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770 (FIG. 17 h,i).

Após as contagens, os filtros foram secos em estufa a 100°C por 1 hora e resfriados em dessecador por 30 minutos para pesagem em balança analítica. Este procedimento foi repetido até obtenção de peso constante para determinação do rendimento químico do processo.

4.5.3. Cálculo da concentração de atividade de ^{226}Ra

A concentração de ^{226}Ra presente nas amostras foi determinada a partir da seguinte expressão:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{60.RQ.EF\alpha.fabs.[1+k(1-e^{-\lambda.t})]}.Q \quad (10)$$

Onde:

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

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

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

RQ = rendimento químico;

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

Q = quantidade de amostra (L);

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

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

t = tempo entre a data da precipitação até a data da contagem (d);

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

$$k = \frac{fabs(^{222}\text{Rn}) + fabs(^{218}\text{Po}) + fabs(^{214}\text{Po})}{fabs(^{226}\text{Ra})} \quad (11)$$

4.5.4. Estimativa da eficiência da contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra

A eficiência da contagem alfa total para determinação das atividades de ^{226}Ra presentes nas amostras foi calculada pela seguinte expressão:

$$EF\alpha(^{226}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{A_{corr}(^{241}\text{Am}).60.RQ} \quad (12)$$

Onde:

$EF\alpha(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem alfa para a medida de ^{226}Ra , calculada pelo padrão de ^{241}Am (cps dps^{-1});

Rn = taxa de contagem alfa medida (cpm);

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

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

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

Os valores das eficiências de contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra no detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo Berthold LB 770 são apresentados na TAB. 7.

TABELA 7 – Valores das eficiências de contagem alfa total para ^{226}Ra .

Detector	Eficiência alfa ^{226}Ra (cps dps ⁻¹)
1	0,3133
2	0,3112
3	0,3062
4	0,3061
5	0,3057
6	0,3084
7	0,3086
8	0,3011
9	0,3044
10	0,3071

4.5.5. Cálculo da concentração de atividade de ^{228}Ra

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

$$A(^{228}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{60 \cdot RQ \cdot EF\beta(^{228}\text{Ra}) \cdot Q} - \frac{EF\beta(^{226}\text{Ra}) \cdot A(^{226}\text{Ra})}{EF\beta(^{228}\text{Ra})} \quad (13)$$

Onde:

$A(^{228}\text{Ra})$ = atividade de ^{228}Ra (Bq L⁻¹);

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

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

RQ = rendimento químico;

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

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

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade calculada para o ^{226}Ra (Bq L⁻¹);

Q = quantidade de amostra (L).

4.5.6. Cálculo da eficiência da contagem beta total de ^{226}Ra

A eficiência da contagem beta total devido a presença de filhos do ^{226}Ra emissores beta presentes nas amostras foi determinada pela seguinte equação:

$$EF\beta = \frac{Rn - Bg}{A_{corr}(^{226}\text{Ra}) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (14)$$

Onde:

$EF\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total para a medida ^{226}Ra (cps dps⁻¹);

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

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

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

RQ = rendimento químico

Os valores das eficiências de contagem beta total para a determinação de ^{228}Ra devido possível contribuição de filhos emissores beta do ^{226}Ra (^{214}Pb e ^{214}Bi) no detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo Berthold LB 770 são apresentados na TAB. 8.

TABELA 8 – Valores das eficiências de contagem beta para os filhos do ^{226}Ra .

Detector	Eficiência beta ^{226}Ra (cps dps ⁻¹)
1	0,6935
2	0,7065
3	0,7065
4	0,7022
5	0,6987
6	0,7015
7	0,7045
8	0,7044
9	0,7089
10	0,6942

4.5.7. Cálculo da eficiência da contagem beta total de ^{228}Ra

A eficiência beta total para determinação das atividades de ^{228}Ra presentes nas amostras foi calculada pela equação:

$$EF\beta(^{228}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{A_{\text{corr}}(^{228}\text{Ra}) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (15)$$

Onde:

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

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

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

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

RQ = rendimento químico

Os valores das eficiências de contagem beta total para a determinação de ^{228}Ra no detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo Berthold LB 770 são apresentados na TAB. 9.

TABELA 9 – Valores das eficiências de contagem beta total para ^{228}Ra .

Detector	Eficiência beta ^{228}Ra (cps dps ⁻¹)
1	0,4100
2	0,4200
3	0,4250
4	0,4250
5	0,4140
6	0,4180
7	0,4390
8	0,4450
9	0,4340
10	0,4220

4.5.8. Determinação da radiação de fundo, rendimento químico gravimétrico e limite inferior de detecção do método

A radiação de fundo do detector foi determinada pela medida do detector vazio com o mesmo tempo de contagem da amostra, 1 ciclo de 200 minutos. O rendimento químico do processo foi quantificado por gravimetria, correlacionando-se a massa dos precipitados com a massa do carregador de Ba^{2+} (20 mg mL^{-1}) adicionado às amostras no início de cada análise. O rendimento químico do procedimento radioquímico variou de 87 – 95 %. O valor médio do limite inferior de detecção do método (LID) para ^{226}Ra foi de $2,2 \text{ mBq L}^{-1}$ e para o ^{228}Ra de $3,7 \text{ mBq L}^{-1}$ (Oliveira, 1993).

4.5.9. Validação da metodologia para determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra

A metodologia foi validada através da participação do LRA em um teste de proficiência organizado pela IAEA, dentro do programa “Analytical Quality Control Services (AQCS)”, chamado “Interlaboratory Study on Determination of Radium and Uranium Radionuclides in Water”. Um total de 6 amostras de água (3 naturais e 3 sintéticas) foram diluídas com água ultrapura. As concentrações de ^{226}Ra presentes nestas amostras foram determinadas utilizando-se a metodologia descrita anteriormente.

A avaliação final dos resultados reportados nesta intercomparação indicou que eles tiveram boa concordância com os valores de referência estabelecidos pela IAEA e não foram influenciados por erros sistemáticos, tanto para amostras com baixa atividade quanto para as de alta atividade de ^{226}Ra .

4.6. Determinações complementares

Para a determinação de carbono orgânico particulado, inicialmente, foi realizada a extração do material particulado por ultrassom (Sonication) pelo Centro de Tecnologia das Radiações – CTR/IPEN. Posteriormente foi realizada a determinação de carbono orgânico total (COT) pelo método da combustão-infravermelho, onde todos os carbonos, orgânico e inorgânico, são oxidados a CO_2 e H_2O nas condições de análise, onde o CO_2 é medido por meio de um analisador infravermelho não dispersivo, sendo o COT calculado pela diferença entre carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) (EN, 1997). Estas análises foram realizadas em parceria com o Laboratório de Análises Química e Ambiental do IPEN – LAQA/CQMA. Os dados de temperatura e a medida de salinidade utilizando-se salinômetro indutivo, Beckman-RS-10, foram realizados pelo LABNUT-IOUSP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de temperatura, salinidade, carbono inorgânico, carbono orgânico total e carbono total, obtidos nas duas campanhas de amostragem (OPERANTAR XXIX e XXX) realizadas no final e início do verão Austral, são apresentados nas TAB. 10 a 13.

As concentrações de atividade de ^{234}Th total, ^{238}U dissolvido, ^{210}Po particulado, ^{210}Pb particulado, ^{226}Ra e ^{228}Ra , e as razões de atividade de ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido, $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ obtidas nas duas campanhas de amostragem (OPERANTAR XXIX e XXX) realizadas no final e início do verão Austral, são apresentadas nas TAB. 14 a 17.

Para melhor interpretação dos resultados foram elaborados mapas da distribuição superficial, gráficos de dispersão e matriz de correlação dos parâmetros estudados. E foram calculados fluxos de ^{234}Th , ^{210}Po e POC exportados pelo material particulado via afundamento de partículas (TAB. 20 a 22).

TABELA 10 – Dados de distância da costa e profundidade total e, valores de temperatura e salinidade – nas estações da OPERANTAR XXIX.

Estação	Distância da costa (km)	Profundidade total (m)	Temperatura (°C)	Salinidade
EB 001	71	1989,6	2,0	33,91
EB 002	48	2240,0	1,7	34,14
EB 003	28	1700,0	2,6	34,24
EB 004	19	1447,6	0,6	34,17
EB 005	43	859,2	1,9	34,30
EB 006	17	900,8	0,3	34,13
EB 007	65	1340,0	1,9	33,86
EB 008	52	2843,0	1,5	34,09
EB 009	34	1858,0	1,3	34,25
EB 010	31	1509,2	1,8	34,00
EB 011	17	513,2	0,0	34,35
EB 012	32	447,8	0,7	34,36
EB 013	7	198,0	2,0	34,08
EB 014	11	174,0	0,3	34,37
EB 015	15	559,2	-0,2	34,32
EB 017	56	610,0	1,5	34,25
EB 018	31	1682,0	1,1	34,22
EB 019	21	1508,8	1,4	34,07
EB 020	4	58,6	1,8	34,01
EB 021	5	1127,2	1,9	33,96
EB 022	51	1067,2	0,9	34,32
EB 023	60	1629,6	1,0	34,37
EB 026	48	1745,6	0,7	34,30
EB 027	46	1700,0	1,2	34,27
EB 028	24	1654,8	0,4	34,27
EB 029	11	1014,0	0,7	33,99
EB 031	13	1345,2	1,4	33,94
EB 032	32	862,0	0,0	34,29
EB 033	46	196,4	0,1	34,00
EB 034	24	903,2	-	34,16
EB 035	18	660,0	-	34,34
EB 037	42	523,0	0,8	34,05
EB 038	58	442,8	1,4	33,70
EB 039	50	690,4	1,6	33,93
EB 040	17	220,0	1,7	34,02
EB 041	31	605,6	1,7	33,92
EB 044	117	-	0,3	34,03
EB 045	103	408,3	0,3	34,26
EB 046	50	480,0	1,8	34,06
EB 047	73	1581	2,4	33,89
EB 049	10	463,2	1,9	34,07
EB 050	19	1886,4	1,1	34,21
EB 051	30	955,0	1,4	34,26
EB 052	45	916,0	1,9	34,26
EB 053	64	923,0	1,0	34,41
EB 054	52	444,0	0,6	34,33
EB 055	41	225,0	-0,2	34,54

TABELA 11 – Dados de distância da costa e profundidade total e, valores de temperatura e salinidade – nas estações da OPERANTAR XXX.

Estação	Distância da costa (km)	Profundidade total (m)	Temperatura (°C)	Salinidade
EB 001	71	1989,6	0,5	34,10
EB 001α	84	-	-1,0	34,05
EB 002	48	2240,0	-1,2	33,53
EB 005	43	859,2	-1,4	33,82
EB 006	17	900,8	-1,1	33,77
EB 009	34	1858,0	-1,2	33,74
EB 010	31	1509,2	-1,4	33,59
EB 018	31	1682,0	-2,1	33,55
EB 019	21	1508,8	-1,8	33,59
EB 022	51	1067,2	-1,5	33,78
EB 027	46	1700,0	0,6	33,81
EB 028	24	1654,8	-1,0	34,01
EB 029	11	1014,0	-1,4	33,61
EB 031	13	1345,2	-1,3	33,58
EB 032	32	862,0	-0,3	34,16
EB 038	58	442,8	-1,4	33,45
EB 051	30	955,0	-	33,49

TABELA 12 – Concentrações de carbono inorgânico (CI), carbono orgânico total (COT) e carbono total (CT) – nas estações da OPERANTAR XXIX.

Estação	CI (mg L⁻¹)	COT (mg L⁻¹)	CT (mg L⁻¹)
EB 001	0,44	0,74	1,18
EB 002	0,43	1,21	1,64
EB 003	0,52	1,20	1,72
EB 004	0,43	0,83	1,25
EB 005	0,41	0,79	1,20
EB 006	0,52	1,40	1,92
EB 007	0,38	1,20	1,58
EB 008	0,41	1,31	1,72
EB 009	0,39	0,88	1,26
EB 010	0,51	1,31	1,83
EB 011	0,30	0,86	1,17
EB 012	0,34	0,72	1,06
EB 013	0,29	0,54	0,83
EB 014	0,36	0,75	1,11
EB 015	0,41	1,69	2,10
EB 017	0,23	1,26	1,49
EB 018	0,46	1,32	1,78
EB 019	0,27	1,28	1,54
EB 020	0,62	1,58	2,20
EB 021	0,45	1,20	1,64
EB 022	0,50	0,77	1,27
EB 023	0,43	1,25	1,68
EB 026	0,52	0,75	1,27
EB 027	0,49	1,33	1,82
EB 028	0,46	0,82	1,28
EB 029	0,50	0,72	1,22
EB 031	0,54	1,11	1,65
EB 032	0,41	0,69	1,10
EB 033	0,49	0,71	1,20
EB 034	0,27	1,21	1,48
EB 035	0,40	0,97	1,37
EB 037	0,60	1,30	1,90
EB 038	0,54	1,21	1,75
EB 039	0,23	1,48	1,71
EB 040	0,48	1,56	2,04
EB 041	0,51	0,75	1,25
EB 044	0,54	1,22	1,76
EB 045	0,70	1,27	1,97
EB 046	0,43	0,72	1,15
EB 047	0,46	1,29	1,75
EB 049	0,66	1,29	1,95
EB 050	0,42	1,58	1,99
EB 051	0,51	1,60	2,11
EB 052	0,31	17,20	17,50
EB 053	0,55	1,71	2,26
EB 054	0,49	0,78	1,27
EB 055	0,62	1,28	1,89

TABELA 13 – Concentrações de carbono inorgânico (CI), carbono orgânico total (COT) e carbono total (CT) – nas estações da OPERANTAR XXX.

Estação	CI (mg L⁻¹)	COT (mg L⁻¹)	CT (mg L⁻¹)
EB 001	0,55	1,43	1,97
EB 001α	0,44	1,04	1,47
EB 002	0,52	2,41	2,93
EB 005	0,70	1,23	1,93
EB 006	0,31	1,99	2,30
EB 009	0,30	1,71	2,02
EB 010	0,60	1,78	2,38
EB 018	0,29	1,72	2,02
EB 019	0,53	1,49	2,02
EB 022	0,56	6,00	6,60
EB 027	0,70	1,70	2,40
EB 028	0,52	1,45	1,97
EB 029	0,38	2,30	2,70
EB 031	0,81	1,60	2,40
EB 032	0,80	1,25	2,05
EB 038	0,52	1,56	2,08
EB 051	0,74	2,40	3,14

TABELA 14 – Concentrações de ^{234}Th total, ^{238}U dissolvido, ^{210}Po particulado e razão de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido – nas estações da OPERANTAR XXIX.

Estação	^{234}Th (dpm L ⁻¹)	^{238}U (dpm L ⁻¹)	$^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$	^{210}Po (dpm L ⁻¹)
EB 001	1,65	2,34	0,71	-
EB 002	2,18	2,36	0,93	-
EB 003	2,53	2,36	1,07	1,20
EB 004	1,78	2,36	0,75	1,19
EB 005	1,99	2,37	0,84	-
EB 006	1,61	2,35	0,68	-
EB 007	1,76	2,34	0,76	2,66
EB 008	2,50	2,35	1,06	-
EB 009	2,72	2,36	1,15	3,36
EB 010	1,76	2,35	0,75	-
EB 011	3,71	2,37	1,57	1,55
EB 012	2,23	2,37	0,94	-
EB 013	2,32	2,35	0,99	2,86
EB 014	2,26	2,37	0,95	2,13
EB 015	2,47	2,37	1,04	-
EB 017	2,42	2,36	1,02	2,41
EB 018	2,74	2,36	1,16	1,72
EB 019	2,48	2,35	1,05	6,54
EB 020	2,08	2,35	0,89	-
EB 021	1,52	2,34	0,65	-
EB 022	2,06	2,37	0,87	0,97
EB 023	2,03	2,37	0,86	-
EB 026	2,12	2,37	0,90	-
EB 027	2,16	2,36	0,91	-
EB 028	2,04	2,36	0,86	-
EB 029	1,83	2,35	0,78	-
EB 031	2,02	2,34	0,86	-
EB 032	2,09	2,37	0,88	-
EB 033	2,05	2,35	0,87	1,89
EB 034	2,23	2,36	0,95	-
EB 035	2,13	2,37	0,90	-
EB 037	1,33	2,35	0,57	-
EB 038	1,38	2,33	0,59	1,24
EB 039	1,69	2,34	0,72	1,47
EB 040	1,77	2,35	0,76	1,73
EB 041	1,41	2,34	0,60	0,75
EB 044	2,52	2,35	1,07	1,99
EB 045	2,45	2,36	1,04	2,03
EB 046	2,00	2,35	0,85	1,21
EB 047	2,07	2,34	0,89	-
EB 049	2,01	2,35	0,85	5,87
EB 050	2,59	2,36	1,10	3,84
EB 051	2,55	2,36	1,08	1,75
EB 052	2,31	2,36	0,98	1,71
EB 053	2,39	2,37	1,01	0,59
EB 054	2,19	2,37	0,92	0,94
EB 055	2,76	2,38	1,16	0,31

TABELA 15 – Concentrações de ^{234}Th total, ^{238}U dissolvido, razão de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido, ^{210}Po particulado, ^{210}Pb particulado e razão de atividade $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ – nas estações da OPERANTAR XXX.

Estação	^{234}Th (dpm L ⁻¹)	^{238}U (dpm L ⁻¹)	$^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$	^{210}Po (dpm L ⁻¹)	^{210}Pb (dpm L ⁻¹)	$^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$
EB 001	2,31	2,35	0,98	0,09	2,75	0,03
EB 001 α	2,36	2,35	1,00	0,08	5,45	0,01
EB 002	1,91	2,31	0,82	0,04	1,40	0,03
EB 005	2,19	2,33	0,94	0,03	2,08	0,02
EB 006	2,87	2,33	1,23	0,04	1,76	0,02
EB 009	2,15	2,33	0,93	0,02	2,49	0,01
EB 010	2,24	2,32	0,96	0,03	1,66	0,02
EB 018	2,08	2,31	0,90	0,06	3,04	0,02
EB 019	2,32	2,32	1,00	-	1,74	-
EB 022	2,45	2,33	1,05	-	1,66	-
EB 027	1,84	2,33	0,79	0,03	1,80	0,02
EB 028	1,79	2,35	0,76	0,05	1,31	0,04
EB 029	1,38	2,32	0,60	0,07	1,57	0,05
EB 031	2,47	2,32	1,06	0,05	2,54	0,02
EB 032	2,40	2,36	1,02	0,05	1,46	0,03
EB 038	2,42	2,31	1,05	0,04	1,68	0,02
EB 051	2,28	2,31	0,98	0,04	1,28	0,04

TABELA 16 – Concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ – nas estações da OPERANTAR XXIX.

Estação	^{226}Ra (dpm 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (dpm 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$
1ª Radial	0,32 ± 0,3	0,95 ± 1,0	2,98
2ª Radial	0,35 ± 0,3	1,94 ± 2,0	5,52
3ª Radial	0,58 ± 0,5	2,18 ± 3,0	3,78
4ª Radial	0,23 ± 0,2	0,57 ± 1,0	2,53
5ª Radial	0,11 ± 0,1	0,29 ± 0,5	2,57
6ª Radial	0,62 ± 0,5	2,13 ± 2,0	3,46
7ª Radial	1,19 ± 1,0	1,22 ± 1,0	1,03
8ª Radial	1,14 ± 1,0	0,94 ± 1,0	0,82
9ª Radial	1,10 ± 0,9	1,28 ± 1,0	1,16
10ª Radial	2,88 ± 2,4	< LID	-

LID = limite inferior de detecção do método para o ^{228}Ra foi de 3,7 mBq L⁻¹ (Oliveira, 1993).

TABELA 17 – Concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra , razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ – nas estações da OPERANTAR XXX.

Estação	^{226}Ra (dpm 100 L ⁻¹)	^{228}Ra (dpm 100 L ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$
EB 001	7,03 ± 5,9	0,28 ± 0,5	0,04	39,18
EB 001α	5,26 ± 4-4	0,42 ± 0,5	0,08	103,52
EB 002	6,79 ± 5,7	2,79 ± 3,0	0,41	20,67
EB 005	7,26 ± 6,1	1,32 ± 2,0	0,18	28,61
EB 006	2,96 ± 2,5	1,70 ± 2,0	0,57	59,37
EB 009	4,10 ± 3,4	0,97 ± 1,0	0,24	60,67
EB 010	6,75 ± 5,6	1,28 ± 1,0	0,19	24,52
EB 019	8,30 ± 6,9	0,43 ± 0,5	0,05	20,93
EB 028	4,11 ± 3,4	1,77 ± 0,3	0,43	31,95
EB 032	5,77 ± 4,8	< LID	-	25,30
EB 051	3,76 ± 3,1	0,74 ± 1,0	0,20	33,92

LID = limite inferior de detecção do método para o ^{228}Ra foi de 3,7 mBq L⁻¹ (Oliveira, 1993).

5.1. Distribuição superficial

Os mapas de contorno da distribuição superficial dos parâmetros estudados foram elaborados pelo *software* Surfer®10, que estima valores a partir da metodologia estatística de krigagem (FIG. 18 a 41), porém, neste estudo devido ao número reduzido de estações amostradas devem ser considerados apenas os valores plotados correspondentes a cada estação, ou seja, os valores estimados devem ser desconsiderados.

Nas FIG. 18 e 19 são representadas as distribuições superficiais de temperatura, os valores variaram de -0,2 a 2,6 °C e -2,1 a 0,6 °C durante o final e início do verão Austral, respectivamente. As águas relativamente mais frias foram observadas nas proximidades da Península Trinity e Ilha Nelson durante o final e início do verão Austral, respectivamente. Águas relativamente mais quentes foram observadas nas proximidades do arquipélago das Ilhas Shetland do Sul no final do verão, enquanto que no início do verão as águas mais quentes foram observadas próximas à Ilha Elefante e na sub-bacia central do EB, nas redondezas da Ilha Livingston.

FIGURA 18 – Distribuição superficial de temperatura, em °C – OPERANTAR XXIX.

FIGURA 19 – Distribuição superficial de temperatura, em °C – OPERANTAR XXX.

As variações superficiais de salinidade são apresentadas nas FIG. 20 e 21, os dados obtidos durante o final e início do verão Austral estiveram entre 33,70 a 34,54 e 33,45 a 34,16, respectivamente. Os menores valores de salinidade foram observados ao sul do EB e nas proximidades das Ilhas Shetland do Sul no início e final do verão Austral, respectivamente. Os maiores valores foram observados próximos da Península Trinity no final do verão, e no início do verão próximos da Ilha Elefante e na sub-bacia central do EB.

De acordo com Tokarczyk (1987) e García *et al.* (1994) as águas relativamente mais frias e mais salinas observadas nas proximidades da Península Trinity durante o final do verão Austral indicam influência de águas provenientes do Mar de Weddell, e as águas relativamente mais quentes e menos salinas notadas nas imediações do arquipélago das Ilhas Shetland do Sul indicam influência de águas provindas do Mar de Bellingshausen. Devido à quantidade de estações amostradas na OPERANTAR XXX, não foi possível identificar a influência dos Mares de Weddell e Bellingshausen na região estudada.

FIGURA 20 – Distribuição superficial de salinidade – OPERANTAR XXIX.

FIGURA 21 – Distribuição superficial de salinidade – OPERANTAR XXX.

As distribuições superficiais das concentrações de CI, COT e CT são apresentadas nas FIG. 22 a 27. As concentrações estiveram entre 0,23 a 0,70 mg L⁻¹ e 0,29 a 0,81 mg L⁻¹ para CI, entre 0,54 a 17,20 mg L⁻¹ e 1,04 a 6,00 mg L⁻¹ para COT e entre 0,83 a 17,50 mg L⁻¹ e 1,47 a 6,60 mg L⁻¹ para CT no final e início do verão Austral, respectivamente. As menores concentrações de CI observadas estiveram próximas a Península Antártica e entre as Ilhas Snow e Trinity no final e início do verão, respectivamente. Elevadas concentrações foram observadas no final e início do verão ao sudeste do EB e próxima à Ilha Deception, respectivamente. As concentrações de COT e CT apresentaram distribuição superficial semelhante devido o CO corresponder cerca de 70 % do CT, as menores concentrações foram observadas próximas às Ilhas Rei George e Elefante no final e início do verão, respectivamente. Concentrações elevadas foram observadas nas estações EB 052 e EB 022, localizadas na sub-bacia central do EB no final e início do verão, respectivamente.

FIGURA 22 – Distribuição superficial de carbono inorgânico, em mg L⁻¹ – OPERANTAR XXIX.

FIGURA 23 – Distribuição superficial de carbono inorgânico, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXIX.

FIGURA 24 – Distribuição superficial de carbono orgânico total, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXIX.

FIGURA 25 – Distribuição superficial de carbono orgânico total, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXX.

FIGURA 26 – Distribuição superficial de carbono total, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXIX.

FIGURA 27 – Distribuição superficial de carbono total, em mg L^{-1} – OPERANTAR XXX.

As distribuições superficiais das concentrações de ^{234}Th total estão plotadas nas FIG. 28 e 29. As concentrações variaram de 1,33 a 3,71 dpm L^{-1} no final do verão Austral e de 1,38 a 2,87 dpm L^{-1} no início do verão. Nas proximidades da Ilha Livingston e do Estreito de Gerlache estão destacadas as menores concentrações obtidas no final do verão, e no início do verão a menor concentração foi observada próxima das Ilhas Livingston e Elefante. Concentrações de ^{234}Th total elevadas foram identificadas próximas à Península Trinity no final do verão e próximas à Ilha Deception no início do verão.

Variações superficiais das concentrações de ^{238}U dissolvido são apresentadas nas FIG. 30 e 31. As concentrações variaram de 2,33 a 2,38 dpm L^{-1} no final do verão Austral e de 2,31 a 2,36 dpm L^{-1} no início do verão. As distribuições superficiais de ^{238}U dissolvido foram idênticas as de salinidade devido às concentrações de atividade de ^{238}U serem estimadas a partir dos dados de salinidade. Foram observadas concentrações baixas nas proximidades das Ilhas Shetland do Sul e ao sul do EB no início e final do verão Austral.

Concentrações mais elevadas foram observadas próximas da Península Trinity no final do verão, e no início do verão próximos da Ilha Elefante e na sub-bacia central do EB.

FIGURA 28 – Distribuição superficial de ^{234}Th total, em dpm L⁻¹ – OPERANTAR XXIX.

FIGURA 29 – Distribuição superficial de ^{234}Th total, em dpm L⁻¹ – OPERANTAR XXX.

FIGURA 30 – Distribuição superficial de ^{238}U dissolvido, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXIX

FIGURA 31 – Distribuição superficial de ^{238}U dissolvido, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXX.

As FIG. 32 e 33 apresentam as distribuições superficiais das razões de atividade $^{234}\text{Th total}/^{238}\text{U dissolvido}$, cujos valores variaram de 0,57 a 1,52 e 0,60 a 1,23 no final e início do verão Austral, respectivamente. As distribuições superficiais da razão $^{234}\text{Th total}/^{238}\text{U dissolvido}$ são semelhantes as de concentrações de atividade de $^{234}\text{Th total}$. Valores de razão de atividade menores que 0,8 foram observados ao norte do EB (OPERANTAR XXIX) e próximo as Ilhas Livingston e Elefante (OPERANTAR XXX), sugerindo maior remoção do ^{234}Th pelo material particulado. Valores próximos a 1 foram observados na sub-bacia central se estendendo a leste do EB, indicando que ^{234}Th encontra-se em equilíbrio com seu precursor, o ^{238}U . Valores acima de 1 foram observados próximo à Península Trinity (OPERANTAR XXIX) e ao norte do EB (OPERANTAR XXX), e este excesso de Th evidenciado nas águas superficiais sugere remineralização ou aporte de algas de degelo na região. Devido às diferenças sazonais e climáticas entre duas campanhas de amostragem, nota-se que durante o início do verão os processos de degelo estão ocorrendo intensamente causando maior fornecimento de ^{234}Th em relação ao ^{238}U ao norte do EB possivelmente pelas algas de degelo, as quais podem acumular o ^{234}Th em sua estrutura e após derretimento libera-lo causando excesso de ^{234}Th em águas superficiais (Rutgers van der Loeff *et al.*, 2002).

FIGURA 32 – Distribuição superficial da razão de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido – OPERANTAR XXIX.

FIGURA 33 – Distribuição superficial da razão de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido – OPERANTAR XXX.

As distribuições superficiais das concentrações de ^{210}Po particulado são apresentadas nas FIG. 34 e 35. As concentrações obtidas neste estudo estiveram entre 0,31 a 6,54 dpm L^{-1} e 0,02 a 0,09 dpm L^{-1} no final e início do verão Austral, respectivamente. As menores concentrações foram observadas aos arredores das Ilhas d'Urville e Livingston no final do verão, enquanto que no início do verão as menores concentrações foram observadas próximas a Ilha Rei George. No final do verão Austral, as maiores concentrações foram observadas nas proximidades da Ilha Rei George e ao sul do EB, enquanto que no início do verão foram observadas próximas as Ilhas Livingston e Elefante.

FIGURA 34 – Distribuição superficial de ^{210}Po particulado, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXIX.

FIGURA 35 – Distribuição superficial de ^{210}Po particulado, em dpm L^{-1} – OPERANTAR XXX.

Variações superficiais das concentrações de ^{210}Pb particulado são mostradas na FIG. 36. As concentrações variaram de 1,28 a 5,54 dpm L^{-1} no início do verão Austral. Concentrações de atividade baixas foram localizadas ao sul da Ilha Elefante e estação EB 051, enquanto que elevadas concentrações de atividade foram notadas ao norte da Ilha Elefante.

A FIG. 37 apresenta as distribuições superficiais das razões de atividade $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$. As razões encontradas oscilaram de 0,01 a 0,05 no início do verão Austral. Os menores valores de razão de atividade obtidos foram destacados nas proximidades da Ilha Rei George e os maiores valores na Ilha Livingston.

FIGURA 36 – Distribuição superficial de ^{210}Pb particulado, em dpm L^{-1} , – OPERANTAR XXX

FIGURA 37– Distribuição superficial da razão de atividade $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ – OPERANTAR XXX

Na FIG. 38 apresentam-se as distribuições superficiais de ^{226}Ra , cujos valores encontrados estiveram entre 0,11 a 2,88 dpm 100 L⁻¹ e 2,96 a 8,30 dpm 100 L⁻¹ no final e início do verão Austral, respectivamente. No início do verão foram encontradas concentrações baixas nas redondezas das Ilhas Deception e Rei George, e concentrações mais elevadas nas adjacências das Ilhas Livingston e Elefante.

As distribuições superficiais de ^{228}Ra também são mostradas na FIG. 39. Os valores obtidos neste estudo variaram de 0,29 a 2,18 dpm 100 L⁻¹ e 0,28 a 2,79 dpm 100 L⁻¹ no final e início do verão Austral, respectivamente. Baixas concentrações de atividade foram observadas próximas às Ilhas Nelson e Rei George e mais ao norte do EB nas proximidades da Ilha Clarence, e elevadas concentrações próxima à Elefante no início do verão Austral.

FIGURA 38 – Distribuição superficial de ^{226}Ra , em dpm 100 L⁻¹ – OPERANTAR XXX.

FIGURA 39 – Distribuição superficial de ^{228}Ra , em $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ – OPERANTAR XXX.

As variações superficiais da razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ são apresentadas na FIG. 40. Os valores obtidos variaram de 0,82 a 5,52 e 0,04 a 0,57 no final e início do verão Austral, respectivamente. Valores baixos de razão de atividade durante o início do verão foram notados ao norte do EB evidenciando maior concentração de ^{226}Ra , enquanto que razões elevadas foram notadas ao sul do EB evidenciando maior concentração de ^{228}Ra próxima do talude continental.

As razões de atividade superficiais de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ são apresentadas na FIG. 41. Os valores encontrados neste estudo estiveram entre 20,67 a 103,52 no início do verão Austral. Valores baixos de razão de atividade foram encontrados próximos às Ilhas Nelson e Elefante, enquanto que valores maiores foram observados próximos às Ilhas Clarence, Deception e Rei George. Esse excesso de ^{210}Pb em relação ao ^{226}Ra em águas superficiais pode estar relacionado ao fornecimento contínuo de ^{210}Pb a partir da atmosfera (Krishnaswami, 2001, Nozaki *et al.*, 1998).

FIGURA 40 – Distribuição superficial da razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ – OPERANTAR XXX.

FIGURA 41 – Distribuição superficial da razão de atividade $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ – OPERANTAR XXX.

5.2. Análise de correlação

O coeficiente de correlação linear (r) é empregado para avaliar a associação linear entre duas variáveis, e o número obtido a partir da equação da reta indicará como as variáveis variam conjuntamente, considerando-se que uma variável não determina o valor da outra. O r apresenta variação de $-1 \leq r \leq 1$, $r = 1$ indica correlação forte e positiva entre as duas variáveis, enquanto que $r = -1$ indica correlação forte e negativa, ou seja, se uma variável aumenta a outra sempre diminui, e $r = 0$ indica fraca correlação, isto é, as variáveis não dependem linearmente uma da outra (Silva, 2004).

Foram realizadas correlações lineares de profundidade total, distância da costa, temperatura, salinidade, carbono inorgânico e carbono orgânico total com os radionuclídeos determinados o ^{234}Th , ^{238}U , ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra (FIG. 42 a 50).

Para melhor interpretação dos gráficos de dispersão foram elaboradas matrizes de correlação das variáveis estudadas com seu respectivo nível de significância, o qual evidencia o quão significativa é a correlação entre as variáveis, neste estudo foi utilizado um nível de significância de $p < 0,05$ (TAB. 18 e 19). De maneira geral, as correlações obtidas neste estudo apresentaram baixos coeficientes de correlação linear e níveis de significância maiores que 0,05.

Os coeficientes de correlação para as relações entre ^{228}Ra e ^{226}Ra , e ^{234}Th e ^{238}U durante o início do verão Austral apresentaram valores muito baixos, correlação fraca. Porém no final do verão a relação entre ^{234}Th e ^{238}U apresentou boa correlação positiva, e no início do verão a relação entre ^{210}Po e ^{210}Pb apresentou correlação positiva, enquanto que a relação ^{210}Pb versus ^{226}Ra não apresentou boa correlação entre as variáveis (FIG. 42).

FIGURA 42 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L^{-1}) em função da concentração de atividade de ^{238}U (dpm L^{-1}); b) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L^{-1}) em função da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L^{-1}); c) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm 100 L^{-1}) em função da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L^{-1}); d) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra (dpm 100 L^{-1}) em função da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L^{-1}).

As concentrações de ^{234}Th total e ^{238}U dissolvido em função da profundidade total não demonstraram boas correlações entre as variáveis. Apenas os valores de ^{238}U estimados na OPERANTAR XXX apresentaram correlação positiva com a distância da costa sugerindo intensificação do processo degelo próximo da plataforma continental (FIG. 43).

FIGURA 43 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L⁻¹) em função da profundidade total (m); b) Correlação da concentração de atividade de ^{238}U (dpm L⁻¹) em função da profundidade total (m); c) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L⁻¹) em função da distância da costa (km); d) Correlação da concentração de atividade de ^{238}U (dpm L⁻¹) em função da distância da costa (km).

Boa correlação positiva foi demonstrada entre as concentrações de ^{210}Po e ^{210}Pb em função da profundidade total, evidenciando possível contribuição de sedimentos de fundo. As concentrações de ^{210}Po e ^{210}Pb em relação a distância da costa durante a OPERANTAR XXX apresentaram correlação positiva, indicando maior influência da plataforma continental. No entanto, as concentrações de ^{210}Po em relação a distância da costa durante a OPERANTAR XXIX apresentaram correlação negativa (FIG. 44).

FIGURA 44 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L $^{-1}$) em função da profundidade total (m); b) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L $^{-1}$) em função da profundidade total (m); c) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L $^{-1}$) em função da distância da costa (km); d) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L $^{-1}$) em função da distância da costa (km).

Como esperado, as concentrações de atividade de ^{226}Ra apresentaram boas correlações positivas com a profundidade total e distância da costa indicando possíveis processos de ressurgência, enquanto que as concentrações de atividade de ^{228}Ra apresentaram correlações negativas, devido sua meia-vida relativamente curta e sua maior contribuição ocorrer próxima aos sedimentos e talude continental (Rutgers van der Loeff, 2001) (FIG. 45).

FIGURA 45 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função da profundidade total (m); b) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função da profundidade total (m); c) Correlação da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função da distância da costa (km); d) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função da distância da costa (km).

As atividades de ^{234}Th total apresentaram baixa correlação negativa com a temperatura indicando intensificação do processo de fotossíntese e consequentemente maior remoção de ^{234}Th governada pela bomba biológica. No entanto, o ^{238}U apresentou melhores correlações negativa e positiva com a temperatura no final e início do verão Austral, respectivamente. As concentrações de atividade de ^{210}Po apresentaram correlações positivas com os dados de temperatura durante as duas campanhas de amostragens (FIG. 46).

FIGURA 46 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L⁻¹) em função da temperatura (°C); b) Correlação da concentração de atividade de ^{238}U (dpm L⁻¹) em função da temperatura (°C); c) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L⁻¹) em função da temperatura (°C); d) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L⁻¹) em função da temperatura (°C); e) Correlação da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função da temperatura (°C); f) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função da temperatura (°C).

Durante o início do verão não foi notada nenhuma relação considerável do ^{234}Th com a salinidade, enquanto que no final do verão foi observada boa correlação positiva das concentrações de ^{234}Th em função da salinidade. Com o aumento de salinidade nota-se que a concentração de ^{210}Po decresce na OPERANTAR XXIX (correlação negativa), enquanto que na OPERANTAR XXX as concentrações de ^{210}Po e ^{210}Pb apresentaram correlações positivas em função da salinidade. As concentrações ^{228}Ra apresentaram correlações negativas com a salinidade quando comparado com as concentrações de ^{226}Ra (FIG. 47).

FIGURA 47 – a) Correlação da concentração de ^{234}Th (dpm L^{-1}) em função da salinidade; b) Correlação da concentração de ^{210}Po (dpm L^{-1}) em função da salinidade; c) Correlação da concentração de ^{210}Pb (dpm L^{-1}) em função da salinidade; d) Correlação da concentração de ^{226}Ra (dpm 100 L^{-1}) em função da salinidade; e) Correlação da concentração de ^{228}Ra (dpm 100 L^{-1}) em função da salinidade.

Correlações fracas foram observadas entre as concentrações de ^{234}Th e ^{238}U com relação ao CI e COT (FIG. 48). Correlações significativas negativas foram observadas entre as concentrações ^{210}Po e ^{210}Pb em função dos valores de CI, e de ^{210}Po em função do COT (FIG. 49). Apenas as concentrações de ^{226}Ra apresentaram correlação significativa positiva com CI. Para a relação entre ^{226}Ra e COT foi observado correlação negativa, enquanto que para o ^{228}Ra foi observado correlação positiva evidenciando uma maior contribuição do ^{228}Ra próxima aos sedimentos e plataforma continental (FIG. 50).

FIGURA 48 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L^{-1}) em função do carbono inorgânico (mg L^{-1}); b) Correlação da concentração de atividade de ^{238}U (dpm L^{-1}) em função do carbono inorgânico (mg L^{-1}); c) Correlação da concentração de atividade de ^{234}Th (dpm L^{-1}) em função do carbono orgânico total (mg L^{-1}); d) Correlação da concentração de atividade de ^{238}U (dpm L^{-1}) em função do carbono orgânico total (mg L^{-1}).

FIGURA 49 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); b) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); c) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Po (dpm L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹); d) Correlação da concentração de atividade de ^{210}Pb (dpm L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹).

FIGURA 50 – a) Correlação da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); b) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função do carbono inorgânico (mg L⁻¹); c) Correlação da concentração de atividade de ^{226}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹); d) Correlação da concentração de atividade de ^{228}Ra (dpm 100 L⁻¹) em função do carbono orgânico total (mg L⁻¹).

Nas TAB. 18 e 19 são apresentadas as matrizes de correlação das variáveis estudadas durante o final e início do verão Austral, respectivamente. Os valores em destaque na matriz de correlação indicam as melhores correlações obtidas com um nível de significância inferior a 0,05.

TABELA 18 – Matriz de correlação dos parâmetros estudados na OPERANTAR XXIX, os valores em destaque apresentaram nível de significância $p < 0,05$.

	Prof. total	Dist. costa	Temp.	Sal.	CI	COT	CT	²³⁴ Th	²¹⁰ Po
Prof. total	1,00 p = -								
Dist. costa	0,19 p = 0,21	1,00 p = -							
Temp.	0,27 p = 0,07	-0,03 p = 0,84	1,00 p = -						
Sal.	-0,06 p = 0,69	-0,07 p = 0,66	-0,51 p = 0,00	1,00 p = -					
CI	-0,11 p = 0,46	0,18 p = 0,23	-0,14 p = 0,37	-0,06 p = 0,68	1,00 p = -				
COT	-0,01 p = 0,93	0,05 p = 0,74	0,17 p = 0,26	0,08 p = 0,58	-0,16 p = 0,27	1,00 p = -			
CT	-0,02 p = 0,90	0,06 p = 0,69	0,17 p = 0,27	0,08 p = 0,60	-0,12 p = 0,43	0,99 p = 0,00	1,00 p = -		
²³⁴ Th	0,08 p = 0,60	0,01 p = 0,93	-0,29 p = 0,05	0,60 p = 0,00	-0,21 p = 0,15	0,07 p = 0,65	0,06 p = 0,70	1,00 p = -	
²¹⁰ Po	0,35 p = 0,05	-0,17 p = 0,34	0,19 p = 0,28	-0,15 p = 0,38	-0,22 p = 0,22	-0,02 p = 0,89	-0,03 p = 0,85	0,17 p = 0,33	1,00 p = -

TABELA 19 – Matriz de correlação dos parâmetros estudados na OPERANTAR XXX, os valores em destaque apresentaram nível de significância $p < 0,05$.

	Prof. total	Dist. costa	Temp.	Sal.	CI	COT	CT	²³⁴ Th	²¹⁰ Po	²¹⁰ Pb	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra
Prof. total	1,00 p = -											
Dist. costa	0,38 p = 0,18	1,00 p = -										
Temp.	0,20 p = 0,49	0,31 p = 0,23	1,00 p = -									
Sal.	0,17 p = 0,57	0,38 p = 0,13	0,41 p = 0,12	1,00 p = -								
CI	-0,18 p = 0,52	-0,02 p = 0,95	-0,11 p = 0,69	0,11 p = 0,68	1,00 p = -							
COT	-0,10 p = 0,73	0,007 p = 0,98	-0,32 p = 0,23	-0,19 p = 0,46	-0,04 p = 0,88	1,00 p = -						
CT	-0,13 p = 0,67	0,003 p = 0,99	-0,33 p = 0,21	-0,17 p = 0,51	0,10 p = 0,69	0,99 p = 0,00	1,00 p = -					
²³⁴Th	-0,08 p = 0,80	0,15 p = 0,55	-0,24 p = 0,37	0,09 p = 0,73	0,10 p = 0,69	0,07 p = 0,79	0,08 p = 0,75	1,00 p = -				
²¹⁰Po	0,49 p = 0,10	0,31 p = 0,27	0,41 p = 0,15	0,41 p = 0,13	-0,17 p = 0,54	-0,18 p = 0,52	-0,25 p = 0,37	-0,13 p = 0,65	1,00 p = -			
²¹⁰Pb	0,43 p = 0,12	0,57 p = 0,02	0,05 p = 0,86	0,32 p = 0,21	-0,28 p = 0,27	-0,29 p = 0,26	-0,33 p = 0,20	0,18 p = 0,49	0,50 p = 0,06	1,00 p = -		
²²⁶Ra	0,30 p = 0,44	0,24 p = 0,47	-0,15 p = 0,67	-0,07 p = 0,83	0,37 p = 0,26	-0,29 p = 0,38	-0,16 p = 0,64	-0,24 p = 0,48	0,13 p = 0,71	0,01 p = 0,97	1,00 p = -	
²²⁸Ra	-0,83 p = 0,10	-0,33 p = 0,35	0,15 p = 0,70	-0,31 p = 0,39	-0,11 p = 0,76	0,51 p = 0,13	0,44 p = 0,20	-0,34 p = 0,33	-0,57 p = 0,11	-0,51 p = 0,13	-0,14 p = 0,70	1,00 p = -

5.3. Estimativa dos fluxos de POC, ^{234}Th e ^{210}Po exportados no material particulado

O fluxo de ^{234}Th e ^{210}Po exportado na coluna d'água foi estimado a partir de um modelo proposto por Coale & Bruland (1985):

$$\frac{\partial A_D}{\partial t} = \lambda_D (A_P - A_D)_{dz} - J_D \quad (16)$$

Onde:

$\partial A_D / \partial t$ = variação da concentração de ^{234}Th ou ^{210}Po em função do tempo (d);

$(A_P - A_D)_{dz}$ = déficit de atividade do radionuclídeo pai ^{238}U ou ^{210}Pb (dpm m^{-2}) em relação ao radionuclídeo filho ^{234}Th ou ^{210}Po (dpm m^{-2}) em função da variação de profundidade (m);

A_D = atividade do radionuclídeo filho ^{234}Th ou ^{210}Po (dpm L^{-1});

J_D = fluxo de ^{234}Th ou ^{210}Po removido pelo material particulado (dpm $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Considerando-se que os processos de advecção e difusão dos radionuclídeos são insignificantes em comparação com a exportação de partículas assumiu-se um estado estacionário, $\partial A_D / \partial t = 0$:

$$J_D = (A_P - A_D)_{dz} \cdot \lambda_D \quad (17)$$

Onde:

J_D = fluxo de ^{234}Th ou ^{210}Po removido pelo material particulado (dpm $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$);

$(A_P - A_D)_{dz}$ = déficit de atividade do radionuclídeo pai ^{238}U ou ^{210}Pb (dpm m^{-2}) em relação ao radionuclídeo filho ^{234}Th ou ^{210}Po (dpm m^{-2}) em função da variação de profundidade (m);

λ_D = constante de decaimento de ^{234}Th (0,0288 d^{-1}) ou ^{210}Po (0,0050 d^{-1}).

Os fluxos de POC são derivados pela multiplicação do valor J pela razão $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ou $\text{POC}/^{210}\text{Po}$ em partículas que afundam:

$$J_{\text{POC}} = J_D \cdot (\text{POC} / ^{234}\text{Th}, ^{210}\text{Po}) \quad (18)$$

Onde:

J_{POC} = fluxo de POC (mmol C L^{-1});

J_D = fluxo de ^{234}Th ou ^{210}Po removido pelo material particulado (mmol C dpm^{-1});

$\text{POC}/^{234}\text{Th}, ^{210}\text{Po}$ = razão $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ ou $\text{POC}/^{210}\text{Po}$ ($\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

As razões isotópicas ^{234}Th total/ ^{238}U dissolvido e $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ foram utilizadas para avaliar a exportação de ^{234}Th total e ^{210}Po particulado. Em geral, os valores obtidos no final do verão do fluxo de ^{234}Th removido pelo material particulado variaram de -38,59 a 29,35 $\text{dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. A razão de atividade $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ total variou de 0,02 a 0,62 mmol C dpm^{-1} . O fluxo de POC exportado oscilou de -0,75 a 2,39 $\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Os parâmetros apresentaram distribuições superficiais semelhantes, aonde os menores valores foram encontrados próximos a Península Trinity e Ilha Rei George, enquanto que os maiores valores foram observados ao sul do EB e nas proximidades da Ilha Rei George (TAB. 20).

Os valores obtidos no início do verão para o fluxo de ^{234}Th removido pelo material particulado estiveram entre -15,65 a 26,96 $\text{dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, para a razão de atividade $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ total entre 0,04 a 0,20 mmol C dpm^{-1} e para fluxo de POC exportado os valores oscilaram de -0,90 a 3,73 $\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Todos os parâmetros demonstraram distribuições superficiais parecidas, os menores valores foram observados nas imediações da Ilha Livingston, enquanto que os maiores valores foram encontrados na sub-bacia central do EB próximo a Ilha Rei George. Para o fluxo de ^{210}Po removido pelo material particulado, os valores encontrados estiveram entre 6,15 a 26,83 $\text{dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. A razão de atividade $\text{POC}/^{210}\text{Po}$ total variou de 1,11 a 5,73 mmol C dpm^{-1} e o fluxo de POC exportado de 15,08 a 70,55 $\text{mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. As distribuições superficiais dos fluxos de ^{210}Po foram semelhantes às distribuições dos fluxos de ^{234}Th obtidos no mesmo período de investigação, onde os menores valores foram encontrados nas imediações das Ilhas Livingston e Clarence, enquanto que os maiores valores próximos as Ilhas Rei George e Elefante (TAB. 21 e 22).

Nas duas campanhas de amostragem foram observados fluxos negativos de ^{234}Th removido pelo material particulado evidenciando um excesso de ^{234}Th na região, possivelmente, por aporte de algas de degelo ou remineralização.

TABELA 20 – Estimativas dos fluxos de ^{234}Th removido pelo material particulado ($\text{dpm m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e carbono orgânico particulado exportado ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e razão $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ total ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) – nas estações da OPERANTAR XXIX.

Estação	Fluxo ^{234}Th removido mat. part. ($\text{dpm m}^{-2}\text{d}^{-1}$)	$\text{POC}/^{234}\text{Th}$ total (mmol C dpm^{-1})	Fluxo POC exportado ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$)
EB 001	19,77	0,04	0,74
EB 002	4,96	0,05	0,23
EB 003	-4,72	0,04	-0,19
EB 004	16,66	0,04	0,64
EB 005	10,74	0,03	0,35
EB 006	21,50	0,07	1,56
EB 007	16,46	0,06	0,93
EB 008	-4,17	0,04	-0,18
EB 009	-10,31	0,03	-0,28
EB 010	17,00	0,06	1,06
EB 011	-38,59	0,02	-0,75
EB 012	3,97	0,03	0,11
EB 013	0,81	0,02	0,02
EB 014	3,35	0,03	0,09
EB 015	-3,06	0,06	-0,17
EB 017	-1,66	0,04	-0,07
EB 018	-10,95	0,04	-0,44
EB 019	-3,61	0,04	-0,16
EB 020	7,71	0,06	0,49
EB 021	23,67	0,07	1,55
EB 022	8,75	0,03	0,27
EB 023	9,80	0,05	0,50
EB 026	7,03	0,03	0,21
EB 027	6,03	0,05	0,31
EB 028	9,48	0,03	0,32
EB 029	14,75	0,03	0,48
EB 031	9,39	0,05	0,43
EB 032	7,89	0,03	0,22
EB 033	8,48	0,03	0,25
EB 034	3,70	0,05	0,17
EB 035	6,98	0,04	0,26
EB 037	29,35	0,08	2,39
EB 038	27,15	0,07	1,98
EB 039	18,65	0,07	1,36
EB 040	16,54	0,07	1,21
EB 041	26,71	0,04	1,17
EB 044	-4,95	0,04	-0,20
EB 045	-2,46	0,04	-0,11
EB 046	10,04	0,03	0,30
EB 047	7,62	0,05	0,39
EB 049	9,84	0,05	0,53
EB 050	-6,47	0,05	-0,33
EB 051	-5,33	0,05	-0,28
EB 052	1,46	0,62	0,90
EB 053	-0,48	0,06	-0,03
EB 054	5,12	0,03	0,15
EB 055	-10,86	0,04	-0,42

TABELA 21 – Estimativas dos fluxos de ^{234}Th removido pelo material particulado ($\text{dpm m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e carbono orgânico particulado exportado ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e razão $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ total ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) – nas estações da OPERANTAR XXX.

Estação	Fluxo ^{234}Th removido mat. part. ($\text{dpm m}^{-2}\text{d}^{-1}$)	$\text{POC}/^{234}\text{Th}$ total (mmol C dpm^{-1})	Fluxo POC exportado ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$)
EB 001	1,36	0,05	0,07
EB 001 α	-0,30	0,04	-0,01
EB 002	11,66	0,11	1,23
EB 005	4,14	0,05	0,19
EB 006	-15,65	0,06	-0,90
EB 009	5,03	0,07	0,33
EB 010	2,35	0,07	0,16
EB 018	6,68	0,07	0,46
EB 019	-0,16	0,05	-0,01
EB 022	-3,52	0,20	-0,72
EB 027	14,19	0,08	1,09
EB 028	16,01	0,07	1,08
EB 029	26,96	0,14	3,73
EB 031	-4,27	0,05	-0,23
EB 032	-1,31	0,04	-0,06
EB 038	-3,32	0,05	-0,18
EB 051	1,02	0,09	0,09

TABELA 22 – Estimativas dos fluxos de ^{210}Po removido pelo material particulado ($\text{dpm m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e carbono orgânico particulado exportado ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) e razão $\text{POC}/^{210}\text{Po}$ total ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$) – nas estações da OPERANTAR XXX.

Estação	Fluxo ^{210}Po removido mat. part. ($\text{dpm m}^{-2}\text{d}^{-1}$)	$\text{POC}/^{210}\text{Po}$ particulado (mmol C dpm^{-1})	Fluxo POC exportado ($\text{mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$)
EB 001	13,34	1,37	18,33
EB 001 α	26,83	1,11	29,67
EB 002	6,83	5,54	37,85
EB 005	10,23	3,28	33,53
EB 006	8,59	4,16	35,71
EB 009	12,31	5,73	70,55
EB 010	8,11	4,50	36,47
EB 018	14,91	2,57	38,32
EB 019	8,69	-	-
EB 022	8,28	-	-
EB 027	8,85	4,82	42,66
EB 028	6,32	2,43	15,38
EB 029	7,47	2,56	19,15
EB 031	12,44	2,74	34,12
EB 032	7,05	2,14	15,08
EB 038	8,20	3,57	29,27
EB 051	6,15	4,46	27,47

6. CONCLUSÕES

A realização deste projeto permitiu construir um banco de dados a respeito da distribuição das concentrações dos radionuclídeos naturais partícula-reativos e solúveis ao longo do Estreito de Bransfield, Península Antártica. Até o presente momento, estas informações não estavam disponíveis para o Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR).

Para tanto, duas expedições oceanográficas ao Estreito de Bransfield foram realizadas em 2011, a primeira cobrindo o final do Verão Austral e a segunda o início do Verão seguinte.

Razões de atividade ^{234}Th total/ ^{238}U menores que 0,8 foram observados ao norte do EB (OPERANTAR XXIX) e próximo as Ilhas Livingston e Elefante (OPERANTAR XXX), sugerindo maior remoção do ^{234}Th pelo material particulado. Valores próximos a 1 foram observados na sub-bacia central se estendendo a leste do EB, indicando que ^{234}Th encontra-se em equilíbrio com seu precursor, o ^{238}U . Valores acima de 1 foram observados próximo à Península Trinity (OPERANTAR XXIX) e ao norte do EB (OPERANTAR XXX), e este excesso de Th evidenciado nas águas superficiais sugere remineralização ou aporte de algas de degelo na região. Devido às diferenças sazonais e climáticas entre duas campanhas de amostragem, nota-se que durante o início do verão os processos de degelo estão ocorrendo intensamente causando maior fornecimento de ^{234}Th em relação ao ^{238}U ao norte do EB possivelmente pelas algas de degelo, as quais podem acumular o ^{234}Th em sua estrutura e após derretimento libera-lo causando excesso de ^{234}Th em águas superficiais.

Os menores valores de razão de atividade $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ obtidos no início do verão Austral (OPERANTAR XXX) foram observados nas proximidades da Ilha Rei George e os maiores valores de razão de atividade nas imediações da Ilha Livingston.

Valores baixos de razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ durante o início do verão (OPERANTAR XXX) foram notados ao norte do EB evidenciando maior concentração de ^{226}Ra , enquanto que razões elevadas foram notadas ao sul do EB evidenciando maior concentração de ^{228}Ra próxima do talude continental.

Razões de atividade superficiais de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ apresentaram baixos valores próximos às Ilhas Nelson e Elefante, enquanto que valores maiores foram observados próximos às Ilhas Clarence, Deception e Rei George. Esse excesso de ^{210}Pb em relação ao ^{226}Ra em águas superficiais pode estar relacionado ao fornecimento contínuo de ^{210}Pb a partir da atmosfera (Krishnaswami, 2001, Nozaki *et al.*, 1998).

Conclui-se que as diferentes épocas das campanhas de amostragem interferem no comportamento e mobilização dos radionuclídeos. Uma vez que no início do verão os processos de degelo e biogeoquímicos estão iniciando, enquanto que no final do verão o degelo é mínimo e os processos biogeoquímicos já se encontram em funcionamento.

Vale ressaltar a importância de um estudo mais detalhado da distribuição dos radionuclídeos estudados e seus respectivos fluxos, com amostragem de perfis verticais para melhor entender o comportamento desses radionuclídeos na coluna d'água, nos processos biológicos e físicos do oceano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁLVAREZ, M.; RÍOS, A.F. & ROSÓN, G. Spatio-temporal variability of air–sea carbon dioxide and oxygen fluxes in the Bransfield and Gerlache Straits during austral summer. *Deep-Sea Research Part II*, p. 95–96, 2002.

ANDERSON, R.F.; BACON, M.P. & BREWER, P.G. Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 62, p. 7-23, 1983.

ANDERSON, R.F. & FLEER, A.P. Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate material. *Analytical Chemistry*, v. 54, n. 7, p. 1142-1147, 1982.

ANADÓN, R. & ESTRADA, M. The FRUELA cruises. A carbon flux study in productive areas of the Antarctic Peninsula (December 1995 – February 1996). *Deep-Sea Research II*, v. 49, p. 567–583, 2002.

BACON, M.P. & ANDERSON, R.F. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysical Research*, v. 87, p. 2045–2056, 1982.

BENITEZ-NELSON, C.R.; BUESSELER, K.O.; RUTGERS VAN DER LOEFF, M.; ANDREWS, J.; BALL, L.; CROSSIN, G. & CHARETTE, M.A. Testing a new small-volume technique for determining ^{234}Th in seawater. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 248, n. 3, p. 795–799, 2001.

BENITEZ-NELSON, C.R. & MOORE, W.S. Future applications of ^{234}Th in aquatic ecosystems. *Marine Chemistry*, v. 100, p. 163–165, 2006.

BHAT, S.G.; KRISHNASWAMY, S.; LAL, D.; RAMA & MOORE, W.S. $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios in the ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 5 p. 483–491, 1969.

BUESSELER, K.O.; ANDREWS, J.E.; PIKE, S.; CHARETTE, M.A.; GOLDSON, L.E.; BRZEZINSKI, M.A & LANCE, V.P. Particle export during the Southern Ocean Iron Experiment (SOFEX). *Limnology and Oceanography*, v. 50, n. 1, p. 311–327, 2005.

BUESSELER, K.O.; BARBER, R.T.; DICKSON, M.L.; HISCOCK, M.R.; MOORE, J.K. & SAMBROTTO, R. The effect of marginal ice-edge dynamics on production

and export in the Southern Ocean along 170°W. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 50, p. 579-603, 2003.

BUESSELER, K.O.; BENITEZ-NELSON, C.; RUTGERS VAN DER LOEFF, M.; ANDREWS, J.; BALL, L.; CROSSIN, G. & CHARETTE, M.A. **Marine Chemistry**, v. 74, p. 15–28, 2001

CANALS, M.; URGELES, R. & CALAFAT, A.M. Deep-sea floor evidence of past ice streams off the Antarctic Peninsula. **Geology**, v. 28, n. 1, p. 31–34, 2000.

CHEN, J.H.; EDWARDS, R.L. & WASSERBURG, G.J. ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. **Earth and Planetary Science Letters**, v.80, p. 241–251, 1986.

CHOPPIN, G. R. & P. J. WONG. The chemistry of actinide behavior in marine systems. **Aquatic Geochemistry**, v. 4, p. 77–101, 1998.

COALE, K.H. & BRULAND, K.W. ^{234}Th : ^{238}U disequilibria within the California current. **Limnology and Oceanography**, v. 30, p. 22–33, 1985.

COALE, K.H. & BRULAND, K.W. Oceanic stratified euphotic zone as elucidated by ^{234}Th : ^{238}U disequilibria **Limnology and Oceanography**, v. 32, n. 1, p. 189–200, 1987.

COSTA, A.M.R. **Variação temporal dos isótopos naturais de Ra de meias-vidas longas em amostras de água superficial do Estreito de Bransfield, Península Antártica**. 2012. Monografia – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.

DAMATTO, S. R.; LEONARDO, L. & MAZZILLI, B. Monitoring anthropogenic airborne ^{210}Pb and ^{210}Po in the vicinity of a TENORM industry using lichen as bio-indicator. In: INTERNATIONAL TOPICAL CONFERENCE ON Po AND RADIOACTIVE Pb ISOTOPES, 2009, Sevilla, v. 1. p. 53-59.

DINNIMAN, M.S. & KLINCK, J.M. A model study of circulation and cross-shelf exchange on the west Antarctic Peninsula continental shelf. **Deep-Sea Research II**, v. 51, p. 2003–22, 2004.

DUCKLOW, H. W.; STEINBERG, D. K. & BUESSELER, K.O. Upper Ocean Carbon Export and the Biological Pump. **Oceanography**, v. 4, n. 4, p. 50–58, 2001.

DUCKLOW, H.W.; BAKER, K.; MARTINSON, D.G.; QUETIN, L. G.; ROSS, R.M.; SMITH, R.C.; STAMMERJOHN, S.E.; VERNET, M. & FRASER, W. Marine pelagic ecosystems: the West Antarctic Peninsula. **Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences**, v. 362, n. 1477, p. 67–94, 2007.

EN, 1997. **Water analysis** - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC). EN 1484.

EPPLEY, R. W. & PETERSON, B. J. Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. **Nature**, v. 282, p. 677–680, 1979.

ERNST, W.G. & MORIN, J.G. 1980. **The Environment of the Deep Sea**. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.

FIGUEIRAS, F.G.; ESTRADA, M.; LÓPEZ, O. & ARBONES, B. Photosynthetic parameters and primary production in the Bransfield Strait: relationships with mesoscale hydrographic structures. **Journal of Marine Systems**, v. 17, p. 129–141, 1998.

FRIEDRICH, J. & RUTGERS VAN DER LOEFF, M. A two-tracer (^{210}Po - ^{234}Th) approach to distinguish organic carbon and biogenic silica export flux in the Antarctic Circumpolar Current. **Deep-Sea Research I**, v. 49, p. 101–120, 2002.

GARCIA, M.A.; CASTRO, C.G.; RIOS, A.F.; DOVAL, M.D.; ROSON, G.; GOMIS, D. & LÓPEZ, O. Water masses and distribution of physico-chemical properties in the Western Bransfield Strait and Gerlache Strait during Austral Summer 1995/96. **Deep-Sea Research II**, v. 49, n. 4–5, p. 585–602, 2002.

GARCÍA, M.A.; LÓPEZ, O.; SOSPEDRA, J.; ESPINO, M.; GRACIA, V.; MORRISON, G.; ROJAS, P.; FIGA, J.; PUIGDEFÁBREGAS, J.S. & ARCILLA, A. Mesoscale variability in the Bransfield Strait region (Antarctica) during Austral summer. **Annales Geophysicae**, v. 12, n. 9, p. 856–867, 1994.

GORDON, A.L. & NOWLIN JR, W.D. The basin waters of the Bransfield Strait. **Journal of Physical Oceanography**, v.8, p. 258–264, 1978.

GRÀCIA, E.; CANALS, M.; FARRÀN, M.; SORRIBAS, J. & PALLÀS, R. Central and Eastern Bransfield Basins (Antarctica) from high resolution swath-bathymetry data. **Antarctic Science**, v. 9, p. 168–180, 1997.

GRELOWSKI, A.; MAJEWICZ, A. & PASTUSZACK, M. Mesoscale hydrodynamic processes in the region of the Bransfield Strait and the southern part of the Drake Passage during BIOMASS-SIBEX 1983/84. **Polish Polar Research**, v. 7, p. 353–369, 1986.

GRELOWSKI, A. & TOKARCZYK, R. Hydrological conditions in the region of Bransfield Strait and southern part of Drake Passage in the period from December 10, 1983 and January 8, 1984 (BIOMASS-SIBEX). **Polish Polar Research (Pol. Polar Res.)**, v. 6, n. 1–2, p. 31–41, 1985.

HAAS, H.; VAN WEERING, T.C.E. & STIGTER, H. Organic carbon in shelf seas: sinks or sources, processes and products. **Continental Shelf Research**, v. 22, p. 691–717, 2002.

HANFLAND, C. **Radium-226 and radium-228 in the Atlantic sector of the Southern Ocean**. 2002. Thesis (PhD) - Universität Bremen, Alfred-Wegener Institut für Polar und Meeresforschung, Fachbereich Geowissenschaften, Germany, Bremerhaven.

HOFMANN, E.E.; KLINCK, J.M.; LASCARA, C.M. & SMITH, D.A. Water mass distribution and circulation west of the Antarctic Peninsula and including Bransfield Strait. In ROSS, R.M., HOFMANN, E.E. e QUETIN, L.B. (eds) Foundations for ecological research west of the Antarctic Peninsula. ***Antarctic Research Series***, v. 70, p. 61-80, 1996.

HONJO, S.; MANGANINI, S.J.; KRISHFIELD, R.A. & FRANCOIS, R. Particulate organic carbon fluxes to the ocean interior and factors controlling the biological pump: A synthesis of global sediment trap programs since 1983. ***Progress in Oceanography***, v. 76, p. 217-285, 2008.

HOUGHTON, J.; DING, Y.; GRIGGS, J.; NOGUER, M.; VAN DER LINDEN, P.; DAI, X.; MASKELL, K. & JOHNSON, C.A. ***Climate change 2001: The scientific basis***: Contribution of working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. 2001

HUNTLEY, M., KARL, .D.M., NILER, P., HOLM-HANSEN, O. Research on Antarctic ecosystem rates (RACER): an interdisciplinary field experiment. ***Deep-Sea Research***, v. 38, n. 8–9, p. 911–941, 1991.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. ***A Procedure for the determination of Po-210 in water samples by alpha spectrometry***. Vienna: IAEA, 2009.

IPCC – Cap. 3 The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. In: Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 183–224.

JGOFS – U.S. Joint Global Ocean Flux Study. ***Ocean biogeochemistry and global change***. International Geosphere-Biosphere Programme Science, n. 2, 2000.

JGOFS – U.S. Joint Global Ocean Flux Study. ***A new wave of Ocean Science Ocean biogeochemistry and global change***. 2001.

KAUFMAN, A.; LI, Y. H. & TUREKIAN, K. K. The removal rates of ^{234}Th and ^{228}Th from waters of the New York Bight. ***Earth and Planetary Science Letters***, v. 54, n. 3, p. 385-392, 1981.

KLINKHAMMER, G.O.; CHIN, C.S. & WILSON, C. Hydrothermal and hydrographic surveys of the Bransfield Strait: Results from cruise NBP95-07. ***Antarctic Journal***, p. 92-94, 1996.

KRISHNASWAMI, S. Uranium-thorium series isotopes in ocean profiles. ***Physical Research Laboratory***, p. 3146-3156, 2001.

LALLI, C.M. & PARSONS, T.R. **Biogeochemical oceanography: an introduction**. The Open University 2nd ed., 1997.

LIVINGSTON, H.D. **Marine Radioactivity**. Radioactivity in the Environment, v. 6, 2004.

LÓPEZ, O.; GÁRCIA, M.A.; GOMIS, D.; ROJAS, P.; SOSPEDRA, J. & SÁNCHEZ-ARCILLA, A. Hydrographic and hydrodynamic characteristics of the eastern basin of the Bransfield Strait (Antarctica). **Deep-Sea Research I**, v. 46, n.10, p. 1755–1778, 1999.

MARTIN, J.H.; FITZWATER, S.E. & GORDON, R.M. Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 4, p. 5-12, 1990

MASQUÉ, P.; ISLA, E.; SANCHEZ-CABEZA, J.A.; PALANQUES, A.; BRUACH, J.M.; PUIG, P. & GUILLÉN, J. Sediment accumulation rates and carbon fluxes to bottom sediments at the Western Bransfield Strait (Antarctica). **Deep-Sea Research II**, v. 49, p. 921–933, 2002a.

MASQUÉ, P.; SANCHEZ-CABEZA, J.A.; BRUACH, J.M.; PALACIOS, E. & CANALS, M. Balance and residence times of ^{210}Pb and ^{210}Po in surface waters of the northwestern Mediterranean Sea. **Continental Shelf Research**, v. 22, p. 2127–2146, 2002b.

MATSUMOTO, E. ^{234}Th - ^{238}U radioactive disequilibrium in the surface layer of the ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 39, p. 205–212, 1975.

MOORE, W.S. & OLIVEIRA, J. Determination of residence time and mixing processes of the Tbatuba, Brazil, inner shelf Waters using natural Ra isotopes. Estuarine. **Costal ad Shelf Waters**, v. 76, p. 512-521, 2008.

MORAN, S.B.; WEINSTEIN, S.E.; EDMONDS, H.N.; SMITH J.N.; KELLY, R.P.; PILSON, M.E.Q. & HARRISON, W.G. Does $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium provide an accurate record of the export flux of particulate organic carbon from the upper ocean? **Limnology Oceanography**, v. 48, n. 3, p. 1018–1029, 2003.

MOROZOV, E.G. Currents in Bransfield Strait. **Doklady Earth Sciences**, v.415A, n. 6, p. 984–986, 2007

NIERE NETO, A. **Determinação de ^{210}Pb e ^{210}Po em águas minerais radioativas**. 1996. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

NIILER, P.P.; AMOS, A. & HU, J.H. Water masses and 200 m relative geostrophic circulation in the western Bransfield Strait region. **Deep-Sea**, v. 38, p. 943–959, 1991.

NOZAKI, Y.; DOBASHI, F.; KATO, Y. & YAMAMOTO, Y. Distribution of Ra isotopes and the ^{210}Po balance in surface seawaters of the mid Northern Hemisphere. ***Deep-Sea Research I***, v. 45, p. 1263–1284, 1998.

OLIVEIRA, J.; CHATERETTE, M.; ALLEN, M.; BRAGA, E.S. & FURTADO, V.V. Coastal water Exchange rate studies at the southeastern Brazilian margin using Ra isotopes as tracers. ***Radioactivity in the Environment***, v. 8, p.345–359, 2006.

OLIVEIRA, J. ***Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da Região de Águas da Prata***. 1993. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

OWENS, S.A.; BUESSELER, K.O. & SIMS, K.W.W. Re-evaluating the ^{238}U -salinity relationship in seawater: Implications for the $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ disequilibrium method. ***Marine Chemistry***, v. 127, p. 31–39, 2011.

PAREKH, P.; DUTKIEWICZ, S.; FOLLOWS, M.J. & ITO, T. Atmospheric carbon dioxide in a less dusty world. ***Geophysical Research Letters***, v. 33, 2006.

PRIETO, M.J.; GRÁCIA, E.; CANALS, M.; ERCILLA, G & DE BATIST, M. Sedimentary history of the Central Bransfield Basin (NW Antarctic Peninsula). ***The Antarctic Region: Geological Evolution and Processes***, p. 711-717, 1997.

RIEBESELL, U.; FABRY, V.J.; HANSSON, L. & GATTUSO, J.P. ***Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting***. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010.

RODRIGUEZ Y BAENA, A.M.; MIQUEL, J.C.; MASQUE, P.; POVINEC, P.P. & LA ROSA, J. A single VS Double Spike approach to improve the accuracy of ^{234}Th measurements in small-volume seawater samples. ***Marine Chemistry***, v. 100, p. 269–281, 2006.

RUTGERS VAN DER LOEFF, M.M. Uranium-thorium decay series in the oceans overview. ***Alfred-Wegener-Institut für Polar und Meeresforschung, Bremerhaven, Germany***, p. 3135-3145, 2001.

RUYGERS VAN DER LOEFF, M.M.; KEN, B.; BATHMANN, U. & HENSE, I.; ANDREWS, J. Comparison of carbon and opal export rates between summer and spring bloom periods in the region of the Antarctic Polar Front, SE Atlantic. ***Deep-Sea Research II***, v. 49, p. 3849–3869, 2002.

RUTGERS VAN DER LOEFF, M.M. & GEIBERT, W. U- and Th-Series Nuclides as Tracers of Particle Dynamics, Scavenging and Biogeochemical Cycles in the Oceans. ***Radioactivity in the Environment***, v. 13, p. 227–268, 2008.

RUTGERS VAN DER LOEFF, M. & MOORE, W. S. ***Methods of Seawater Analysis***. Verlag Chemie, Weinheim, 1999. Cap. 13, Determination of natural radioactive tracers.

SANGRÀ, P.; GORDO, C.; HERNÁNDEZ-ARENCIBIA, M.; MARRERO-DÍAZ, A.; RODRÍGUEZ-SANTANA, A.; STEGNER, A.; MARTÍNEZ-MARRERO, A.; PELEGRÍ, J.L., & PICHON, T. The Bransfield current system. **Deep-Sea Research I**, v. 58, n. 4, p. 390-402, 2011.

SANTSCHI, P. H.; LI, Y. H. & BELL, J. Natural radionuclides in the water of Narragansett Bay. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 45, n. 1, p. 201-213, 1979.

SARMIENTO, J.L. & TOGGWEILER, J.R. A new model for the role of the oceans in determining pCO₂. **Nature**, v. 308, p. 621–624, 1984.

SARMIENTO, J.L.; HUGHES, T.M.C.; STOUFFER & R.J., MANABE, S. Simulated response of the ocean carbon cycling to anthropogenic carbon warming. **Nature**, v. 393, p. 245–249, 1998.

SHANNON, L. V.; CHERRY, R. D. & ORREN, M. J. Polonium-210 and lead-210 in the marine environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 34, n. 6, p. 701–711, 1970.

SHIMMIELD, G. B.; RITCHIE, G. D. & FILEMAN, T. W. The impact of marginal ice zone processes on the distribution of ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po and ²³⁴Th and implications for new production in the Bellingshausen Sea, Antarctica. **Deep-Sea Research II**, v. 42, p. 1313–1335, 1995.

SILVA, P.S.C. **Caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos**. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SMITH, J.N.; MORAN, S.B. & MACDONALD, R.W. Shelf-basin interactions in the Arctic Ocean based on ²¹⁰Pb and Ra isotope tracer distributions. **Deep-Sea Research I**, v.50, p. 397–416, 2003.

SOUZA, J.E.B. **Brasil na Antártica – 25 anos de história**. São Carlos: Vento Verde Editora, 2008.

STAMMERJOHN, S.E. & SMITH, R.C. Spatial and temporal variability of western Antarctic Peninsula sea ice coverage. In Ross, R.M., Hofmann, E.E. and Quetin, L.B. (eds) Foundations for ecological research west of the Antarctic Peninsula. **Antarctic Research Series**, v. 70, p. 81–104, 1996.

STEVENSON, P.C. **Processing of counting data**. National Academy of Sciences, Nuclear Science Series, NAS-NS 3109, 1965.

TIWARI, A.; KRISHNAN K.P. & RAVINDRA, R. **The Story of Antarctica**. National Centre for Antarctic and Ocean Research, 2008.

TOKARCZYK, R. Classification of water masses in the Bransfield Strait and Southern part of the Drake Passage using a method of statistical multidimensional analysis. **Polish Polar Research**, v. 8, p. 333–336, 1987.

TSUNOGAI, S.; TAGUCHI, K. & HARADA, K. Seasonal variation in the difference between observed and calculated particulate fluxes of Th-234 in Funka Bay, Japan. ***Journal of the Oceanographical Society of Japan***, v. 42, p. 91-98, 1986.

TURNER, J.; BINDSCHADLER, R.; VONVEY, O.; DI PRISCO, G., FAHRBACH, E.; GUIT, J.; HODGSON, D.; MAYEWSKI, O. & SUMMERHAYES, C.P. 2009. ***Antarctic Climate change and the environment***. A contribution to the International Polar Year 2007-2008.

VIEIRA, H.L. ***Aplicação dos isótopos naturais de Ra e do ²³⁴Th como traçadores do carbono orgânico exportado para o Estreito de Bransfield, Antártica***. 2011. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

VILLELA, F.N.J. ***Análise decadal do fluxo de CO₂ entre o oceano e a atmosfera na passagem de Drake, Oceano Austral***. 2011. Dissertação (Mestrado) – Ciência Ambiental Universidade de São Paulo, São Paulo.

WAPLES, J.T. & BENITEZ-NELSON. C.; SAVOYE, N.; RUTGERS VAN DER LOEFF, M.; BASKARAN, M. & GUSTAFSSON, O. An introduction to the application and future use of ²³⁴Th in aquatic systems. ***Marine Chemistry***, v. 100, p. 166-189, 2006.

WHITWORTH III, T.; NOWLIN JR.; W.D., ORSI, A.H.; LOCARNINI, R.A. & SMITH, S.G. Weddell Sea shelf water in the Bransfield Strait and Weddell Scotia confluence. ***Deep-Sea Research I***, v. 41, p. 629–641, 1994.

YI, P.; BATTEN, D.J. & LEE, S.J. Provenance of recycled palynomorph assemblages recovered from surficial glaciomarine sediments in Bransfield Strait, offshore Antarctic Peninsula. ***Cretaceous Research***, v. 26, p. 906–919, 2005.

ZHOU, M.; NIILER, P.P.; ZHU, Y. & DORLAND, R.D. The western boundary current in the Bransfield Strait, Antarctica. ***Deep-Sea Research I***, v. 53, p. 1244–1252, 2006.