



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE DE Ra-226, Ra-228 E Pb-210 EM
SEDIMENTOS PROVENIENTES DA ANTÁRTICA NA REGIÃO DA BAÍA DO
ALMIRANTADO**

TAMIRES DE ARAUJO MORA

**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

2015

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

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE DE Ra-226, Ra-228 E Pb-210 EM
SEDIMENTOS PROVENIENTES DA ANTÁRTICA NA REGIÃO DA BAÍA DO
ALMIRANTADO.**

TAMIRES DE ARAUJO MORA

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
2015

Dedico este trabalho primeiramente a Deus pela oportunidade de ter realizado esta pesquisa nesses anos. Dedico também a minha amada família, meu pai Alceu Ramos Mora, à minha mãe Yolanda de Araujo Mora, à minha irmã Natalia de Araujo Mora e a minha sobrinha e afilhada Bianca Mora Minini, pelo amor, respeito e compreensão que tiveram para com minha pessoa nesse tempo de Mestrado. Faço também uma dedicação especial às minhas avós Maria Passuello e Emília Borro Araujo e meus avôs Manoel Ramos Mora (esse não cheguei a conhecer, mas amo da mesma forma) e José Araujo Filho, pessoas importantes que fizeram parte da minha infância e juventude mas que não se encontram mais entre nós, aprendi com vocês que a saudade nos mostra o quanto amamos uma pessoa. Agradeço por eu ter as melhores lembranças ao lado de vocês. Obrigada pelo amor e incentivo!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade, força e esperança que tens me dado nesses anos de pesquisa.

À minha família, meu pai Alceu Ramos Mora, à minha mãe Yolanda de Araujo Mora, à minha irmã Natalia de Araujo Mora e a minha sobrinha e afilhada Bianca Mora Minini, pela paciência e compreensão que tiveram comigo ao longo dessa pesquisa. Agradeço à vocês pela pessoa que sou hoje.

Agradecimento especial aos que não se encontram mais nesse plano terrestre, que são minhas avós Maria Passuello e Emilia Borro Araujo e meus avôs Manoel Ramos Mora (gostaria de ter lhe conhecido, mas não tive oportunidade, mas o amor é grande mesmo assim) e José Araujo Filho. Obrigada pelo amor que me deram quando era criança e por sempre me ensinar que devemos amar o próximo e fazer o bem aos demais. As lembranças com vocês ficam e com ela vem a saudade. Avó Emília, ainda me lembro de sua fala: “Estuda para vencer na vida”, levo isso comigo em todos os lugares. Obrigada, sem vocês não seria a pessoa que sou hoje.

À minha orientadora Dra. Joselene de Oliveira do Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA), pela oportunidade que me deu de realizar esse trabalho em seu laboratório de radioquímica. Agradeço pela confiança e por ter acreditado que eu conseguiria aprender as técnicas para realização dessa pesquisa. Realmente para mim foi um grande desafio, mas graças à senhora consegui. Obrigada pela ajuda e paciência que teve comigo nesses anos, e pela amizade que construímos. Aprendi com a senhora que não devemos nos abater quando as coisas parecem estar difíceis, que sempre devemos seguir em frente com confiança de que tudo vai melhorar. Obrigada!

Ao Dr. Rubens C. L. Figueira do Instituto de Oceanografia da Universidade de São Paulo, por ter cedido as amostras de sedimentos provenientes da região da Baía do Almirantado, Antártica. Agradeço pela ajuda e paciência que teve comigo nos momentos difíceis que passei na realização dessa pesquisa.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), pelo auxílio financeiro nesse período de pesquisa no Mestrado.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela oportunidade e estrutura para a realização dessa pesquisa.

À Universidade de São Paulo, pela oportunidade de estudo e estrutura ao longo desses anos.

Ao Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR), financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio na coleta das amostras durante a Operação Antártica XXXI (2013). Não participei das coletas, mas agradeço a vocês, pessoas que nem conheço, por terem realizado essa etapa importante de amostragem.

À minha amiga Laíssa Adriana Bonifácio dos Santos, pela amizade, pelos auxílios e ensinamentos que me ajudaram na realização desse trabalho. Obrigada pela paciência e compreensão no laboratório, você me ajudou muito.

À Rosa Szarota e Graziela Mendonça, pela amizade, companhia no laboratório e pelos momentos de descontração nas horas do café da manhã e no almoço. É bom dividir nossos momentos com pessoas especiais.

À Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo, por ter sido uma das integrantes da banca do exame de capacidade no ingresso do mestrado e por ter participado da banca pela segunda vez para avaliação do trabalho de mestrado na Disciplina Tópicos Especiais em Tecnologia Nuclear – Aplicações.

À Dra. Sandra Regina Damatto, pela ajuda, apoio e incentivo.

À Dra. Barbara Paci Mazzilli, pela oportunidade de poder realizar essa pesquisa no Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA). Pelo apoio e pela ajuda nos momentos difíceis. Foi muito importante para mim seu apoio.

À Dra. Linda Viola Ehlin Caldas, pelo apoio e ajuda.

Aos amigos Leandro Milhomens da Fonseca e Alice Miranda Ribeiro Costa, pela ajuda e amizade nesse período de pesquisa.

Aos amigos do Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA), pelos momentos felizes e de aprendizado.

À comissão julgadora da minha dissertação de mestrado, Dra. Joselene de Oliveira, Dra. Barbara Paci Mazzilli, Dr. Rubens César Lopes Figueira, Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo, Dra. Cátia Heloísa Rosignoli Saueia e Dra. Rosalinda Carmela Montoni, pela atenção e contribuições para melhora dessa pesquisa.

Aos meus familiares e amigos que tenho em minha vida.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade”

Albert Einstein

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE DE ^{226}Ra , ^{228}Ra E ^{210}Pb EM SEDIMENTOS PROVENIENTES DA ANTÁRTICA, NA REGIÃO DA BAÍA DO ALMIRANTADO

Tamires de Araujo Mora

RESUMO

Os radionuclídeos naturais das séries radioativas do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th são frequentemente utilizados como traçadores em estudos ambientais para a compreensão da dinâmica que ocorre no ambiente marinho e terrestre, como por exemplo, em pesquisas de processos oceânicos e gerenciamento da região costeira. No ambiente marinho, estes radionuclídeos podem ser empregados para estimar fluxos biogeoquímicos de partículas e de nutrientes que ocorrem tanto na coluna d'água, quanto nos sedimentos. Várias pesquisas aplicam a distribuição e o respectivo desequilíbrio dos radionuclídeos naturais no meio ambiente, inclusive em modelos geocronológicos para se obter informações históricas em testemunhos sedimentares. Nesse estudo, realizou-se a caracterização radioquímica das distribuições de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb de uma coluna sedimentar denominada 1B (248 cm de comprimento), coletada na Baía do Almirantado, Antártica. A metodologia utilizada incluiu a lixiviação ácida de amostras de sedimentos, seguida de separação radioquímica sequencial de ^{226}Ra e de ^{228}Ra pela co-precipitação com $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ e de ^{210}Pb pela co-precipitação com PbCrO_4 . Todas as medidas foram realizadas pela contagem alfa e beta total dos precipitados obtidos, em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo. As concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{210}Pb foram empregadas para se estimar a atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{não-suportado}}$ presentes no perfil sedimentar 1B. Considerando-se as concentrações de atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{não-suportado}}$ obtidas e a aplicação do modelo CIC ("Constant Initial Concentration"), foi possível determinar a taxa de sedimentação de $0,59 \pm 0,05$ cm/ ano.

EVALUATION OF THE ACTIVITY CONCENTRATION OF ^{226}Ra , ^{228}Ra AND ^{210}Pb IN SEDIMENTS FROM ANTARCTICA IN THE ADMIRALTY BAY REGION

Tamires de Araujo Mora

ABSTRACT

The natural radionuclides from radioactive series of ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th have been applied as tracers in environmental studies for understanding the dynamics that occur in both marine and terrestrial environment, as for example, in research of oceanic processes and management of the coastal region. In the marine environment, these radionuclides can be used to estimate biogeochemical fluxes of marine particles and nutrients that occur in the water column as well as in the sediment. Several research works applied the distribution and the respective disequilibrium degree of natural radionuclides in the environment, including geochronological models for obtaining historical information on samples of certain sediment profile. In this study we performed a radiochemical characterization of the distribution of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb from a sedimentary column called 1B (248 cm long) collected in the Admiralty Bay, Antarctic Peninsula region. The methodology used included the acid leaching of sediment samples followed by the radiochemical sequential separation of ^{226}Ra and ^{228}Ra by co-precipitation with $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ and ^{210}Pb by co-precipitation with PbCrO_4 . All measurements were carried out by counting of gross alpha and gross beta measures in a low background gas flow proportional detector. The activity concentrations of ^{226}Ra and ^{210}Pb were used to estimate the unsupported ^{210}Pb activities present in sediment profile 1 B. Based on unsupported ^{210}Pb data and the application of the CIC model (Constant Initial Concentration), it was possible to determine the sedimentation rate of 0.59 ± 0.05 cm /year.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	20
1.1. Antártica	21
1.2. Séries radioativas naturais	24
1.2.1. Radionuclídeos naturais no ambiente marinho	25
1.2.2. Radionuclídeos naturais partícula-reativos no ambiente marinho	26
1.2.3. O elemento chumbo	26
1.2.3.1. Chumbo suportado e chumbo não-suportado	27
1.2.4. Radionuclídeos naturais solúveis no ambiente marinho	29
1.2.5. O elemento rádio	29
1.3. Sedimentos	30
1.4. Geocronologia e datação com radionuclídeos naturais	33
1.4.1. Aplicação do Modelo CIC	35
2. OBJETIVOS	37
3. ÁREA DE ESTUDO	38
3.1. Baía do Almirantado	38
4. METODOLOGIA	42
4.1. Localização da região de interesse	42
4.1.2. Coleta do testemunho sedimentar na Baía do Almirantado	43
4.1.3. Abertura e pré-tratamento das amostras de sedimento	44
4.2. Homogeneização das amostras sedimentares	44

4.2.1. Lixiviação das amostras de sedimento	45
4.3. Separação radioquímica	48
4.3.1. Determinação radioquímica sequencial de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb pela medida alfa e beta total	49
4.3.2. Purificação final e determinação do rendimento químico do ^{226}Ra e do ^{228}Ra	53
4.3.3. Separação final e determinação do rendimento químico do ^{210}Pb	54
4.4. Estimativas das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de sedimentos	57
4.4.1. Determinação do limite inferior de detecção para as medidas alfa total e beta total do ^{226}Ra e beta total do ^{228}Ra	57
4.4.1.1. Determinação do limite inferior de detecção para as medidas beta total do ^{210}Pb	58
4.4.2. Valores dos limites inferiores de detecção para o ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb	58
4.4.3. Cálculo das eficiências dos detectores	59
4.4.3.1. Cálculo da eficiência alfa total do detector proporcional para a medida de ^{226}Ra	60
4.4.3.2. Cálculo da eficiência beta total do detector proporcional para a medida de ^{226}Ra	60
4.4.3.3. Cálculo da eficiência beta total do detector proporcional para a medida do ^{228}Ra	61
4.4.3.4. Cálculo da eficiência beta total do detector proporcional para a medida de ^{210}Pb	61
4.4.4. Valores das eficiências dos detectores	62
4.4.5. Determinação da radiação de fundo para o ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb	62
4.4.6. Cálculo da concentração da atividade do ^{226}Ra presente nas amostras	63
4.4.7. Cálculo da concentração da atividade do ^{228}Ra presente nas amostras	64
4.4.8. Cálculo da concentração da atividade do ^{210}Pb presente nas amostras	64
4.5. Método da contagem alfa e beta total em detector proporcional	65

4.6. Validação da metodologia	66
4.6.1. Material de referência IAEA-315 (Radionuclides in Marine Sediments)	66
4.6.2. Material de referência IAEA -385 (Natural and artificial radionuclides in sediment from the Irish sea)	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1. Avaliação da concentração de atividade de do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$	70
5.2. Cálculo da taxa de sedimentação pelo modelo CIC	79
5.3. Idade geocronológica das sub-amostras do testemunho sedimentar	82
5.4. Análise de correlação dos radionuclídeos identificados.....	83
6. CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	93

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Comportamento e aplicações dos principais radionuclídeos utilizados na investigação de processos que ocorrem na zona costeira. Fonte – Modificado de Santos <i>et al.</i> , 2008.	34
TABELA 2- Valores dos limites inferiores de detecção utilizados para os cálculos.	59
TABELA 3 - Valores das eficiências dos detectores	62
TABELA 4 - Valores recomendados e intervalo de confiança das concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb presentes no material de referência IAEA-315	67
TABELA 5 - Medida da média de atividade do Material de referência IAEA-315..	67
TABELA 6 - Valores recomendados, informativos (*) e intervalo de confiança das concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb presentes no material de referência IAEA-385.....	68
TABELA 7 - Medida da média de atividades no Material de Referência IAEA- 385.	69
TABELA 8 - Concentrações de atividade de ^{226}Ra (mBq/g), ^{228}Ra (mBq/g), $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g) , $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ (mBq/g), razões $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ determinadas no perfil de sedimento coletado na Baía do Almirantado, projeto “Identificação do registro sedimentar de mudanças abruptas no clima na Antártica ao longo do Quaternário Superior: Pulsos de Degelo” – Instituto Oceanográfico da	

Universidade de São Paulo, que integra o Programa Antártico Brasileiro -
PROANTAR71

TABELA 9 – Idade geocronológica e ano de deposição das amostras de
sedimento do testemunho 1B82

TABELA 10 - Matriz de correlação dos radionuclídeos naturais ^{226}Ra , ^{228}Ra ,
 $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ 90

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA1- Principais topônimos antárticos e suas respectivas estações de pesquisa. Fonte - Simões, 2011.....	21
FIGURA 2 - Mapa da Península Antártica. Plataformas de gelo em cinza. A região em destaque representa as Ilhas Shetland do Sul. Fonte - Simões <i>et al</i> , 2004...	23
FIGURA 3 - Séries radioativas naturais do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U , apresentando de acordo com o comportamento geoquímico os radionuclídeos com baixa, média e alta reatividade com o material particulado no oceano. Fonte - Modificado de Rutgers van der Loeff, 2001.	24
FIGURA 4 - Diagrama da distribuição e decaimento radioativo dos radionuclídeos naturais no ambiente marinho. As setas indicam a direção em que os nuclídeos vão seguindo após o decaimento radioativo. Em vermelho destacam-se os radionuclídeos estudados nesse trabalho. Fonte - Modificado de Ernst & Morin,1980.	25
FIGURA 5 - Ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb . Fonte - Lima, 1996.	29
FIGURA 6 - Diagrama representativo de algumas fontes de sedimentos nas margens continentais e bacias oceânicas. Fonte - Chamberlin & Dickey, 2008. .	31
FIGURA 7 - Influência dos fluxos de água no rio e no fundo no mar na tipologia e distribuição dos sedimentos. Fonte - Chamberlin & Dickey, 2008.....	32

FIGURA 8 - Diagrama ilustrativo dos principais processos sedimentares. Fonte - Chamberlin & Dickey, 2008.	32
FIGURA 9 - Gráfico da curva ideal do ^{210}Pb . Fonte - Projeto SOFIA, 1997.	35
FIGURA 10- Mapa simplificado da Ilha Rei George. Em cinza são apresentadas as áreas não cobertas por gelo. Fonte - Simões <i>et al.</i> , 2004.....	38
FIGURA 11- Mapa da Baía do Almirantado, ilha Rei George em que as áreas marcadas em cinzas e as linhas de costa mostram as regiões sem cobertura de gelo. Fonte - Simões <i>et al.</i> , 2004.....	39
FIGURA 12 – Mapa da Ilha Rei George, apresentando a localização geográfica da Baía do Almirantado (marcada pela posição 1B), onde foram amostrados os perfis sedimentares estudados no projeto. Fonte – Google earth,24/06/2015.	42
FIGURA 13 - Destaque do ponto 1B onde foi coletado o testemunho sedimentar utilizado no presente trabalho. Fonte – Google earth,24/06/2015.	43
FIGURA 14 - Testemunhador “Piston Corer”. Fonte – Comunicação pessoal Dr. Rubens C. L. Figueira, Laboratório de Química Inorgânica Marinha da Universidade de São Paulo, IO/USP.	44
FIGURA 15 – Amostras cedidas pelo IO/USP.	45
FIGURA 16 - Homogeneização da amostra de sedimento.	45
FIGURA 17 - Lixiviação ácida das amostras de sedimento em microondas.	47
FIGURA 18 – Amostras de sedimento no digestor Mars 6 (CEM Corporation).....	48

FIGURA 19 - Amostra de sedimento solubilizada	48
FIGURA 20 - a) Filtração das amostras; b) Amostras diluídas em soluções de 1 L.	49
FIGURA 21 - Solução de 1 L com os reagentes necessários a primeira etapa de separação radioquímica.....	50
FIGURA 22 - a) Amostras neutralizadas com NH_4OH ; b) Co-precipitação das amostras como $\text{Ba}(\text{Ra},\text{Pb})\text{SO}_4$	50
FIGURA 23 - a) Sistema de sucção a vácuo para retirada do sobrenadante; b) Precipitado transferido para os tubos de centrifuga; c) Etapa de centrifugação.	51
FIGURA 24 - a) Etapa de separação radioquímica com NTA; b) Amostras em banho-maria; c) Amostras após adição do hidróxido de sódio 6 M para dissolução do precipitado; d) Amostras com pH na faixa de 4,5 à 5,0.	52
FIGURA 25 - a) Sobrenadante reservado para determinação do ^{210}Pb ; b) Precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ reservado para determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra	53
FIGURA 26 - a) Adição de EDTA/ NH_4OH e demais reagentes ao precipitado; b) Precipitação final do $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$	53
FIGURA 27 - a) Filtração do precipitado em sistema a vácuo; b) Precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ em papel filtro Millipore	54
FIGURA 28 - Precipitação do sobrenadante contendo o ^{210}Pb com Na_2S	55

FIGURA 29 - a) Precipitado de PbS lavado com água deionizada; b) Amostras em banho-maria para oxidação do sulfeto à enxofre; c) Precipitado após a oxidação; d) Filtração das amostras.....	55
FIGURA 30 - a) Amostras com pH na faixa de 4,5 -5,0; b) Precipitação com Na ₂ CrO ₄ 30%, para formação do precipitado de PbCrO ₄	56
FIGURA 31 - a) Filtração em sistema a vácuo; b) Precipitado de PbCrO ₄ em papel filtro em fibra de vidro Millipore	56
FIGURA 32 – Contador proporcional de fluxo gasoso, Berthold, modelo LB 770/2-5	66
FIGURA 33 - Distribuição das concentrações de atividade do ²²⁶ Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm	77
FIGURA 34 - Distribuição das concentrações de atividade do ²²⁸ Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.	77
FIGURA 35 - Distribuição das concentrações de atividade do ²¹⁰ Pb _{total} ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.	78
FIGURA 36 - Distribuição das concentração de atividade do ²¹⁰ Pb _{excesso} ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.	78
FIGURA 37 - Distribuição das concentrações de atividade de ²²⁶ Ra/ ²²⁶ Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.	79
FIGURA 38 - Distribuição das concentrações de atividade de ²¹⁰ Pb/ ²²⁶ Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.	79

FIGURA 39 – Gráfico da curva exponencial do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ até a profundidade de 78cm.	80
FIGURA 40- Gráfico da regressão linear $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ até a profundidade de 78 cm.	80
FIGURA 41 – a) Correlação da distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm; b) Correlação da distribuição das concentrações de atividade de ^{228}Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm..	84
FIGURA 42 – a) Estudo da correlação ente a razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ao longo da coluna sedimentar de 248 cm; b) Correlação entre a distribuição das concentrações de atividade de ^{228}Ra em função do ^{226}Ra	84
FIGURA 43 – a) Gráfico da curva exponencial do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ até a profundidade de 78 cm; b) Gráfico da correlação da regressão linear $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ até a profundidade de 78 cm.	85
FIGURA 44 – a) Gráfico da correlação da distribuição da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ em função da profundidade de 248cm; b) Gráfico da correlação da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ até a profundidade de 248 cm.	86
FIGURA 45 – a) Gráfico exponencial da razão $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ até a profundidade de 78 cm; b) Gráfico da correlação da regressão linear $\ln ^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ até a profundidade de 78 cm; c) Gráfico da razão da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ em função da profundidade (cm)	87
FIGURA 46 - Gráfico da razão de $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ até em função da concentração de ^{228}Ra ; b) Gráfico da razão de $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ até em função da concentração de ^{226}Ra	88

FIGURA 47 - Gráfico da razão de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ em função da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$; b) Gráfico da razão de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ até em função da concentração de ^{210}Pb ; c). Gráfico da razão de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em função do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$89

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Em 2009, foi estabelecido o projeto “Identificação do registro sedimentar de mudanças abruptas no clima da Antártica ao longo do Quaternário Superior: Pulsos de Degelo” – coordenado pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP), como parte do Programa Antártico Brasileiro - PROANTAR, Edital 23 MCT/CNPq, 2009. Neste projeto foram desenvolvidas campanhas de amostragem no verão Austral, durante a Operação Antártica XXXI (2013). Este projeto multidisciplinar pretende compreender os ambientes de sedimentação, climas pretéritos e sua dinâmica a partir de reconstruções paleoambientais por meio de análises geológicas, geoquímicas e geofísicas, além de contribuir para o entendimento da influência dos ambientes glaciomarinhos oceânicos, obtendo-se um registro geológico histórico glacial do Arquipélago das Shetlands do Sul – Antártica. O projeto tem como Instituição Executora o Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) e como Instituições colaboradoras o Centro de Estudo do Mar, Universidade Federal do Pará; Instituto Antártico Argentino, Buenos Aires, Argentina; o “National Institute of Oceanography and Experimental Geophysics (OGS)”, Trieste Itália; o “Environmental Change Research Centre, University College of London”, Reino Unido e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

A estratégia adotada pelo grupo de trabalho para atingir os objetivos e metas do projeto foi desenvolver as atividades durante a Operação Antártica XXXI (01/2013).

Dentro dos objetivos do trabalho foram testadas várias ferramentas geoquímicas, incluindo a determinação de radioisótopos (^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb) em registros sedimentares da Península Antártica, especificamente em um perfil de sedimento denominado 1B, de cerca de 248 cm, coletado na região da Baía do Almirantado. Desta forma, a caracterização radioquímica do testemunho e a

aplicação de um modelo para cálculo da taxa de sedimentação e idade geocronológica possibilitaria avaliar a influência e respectiva variação dos eventos climáticos e possíveis impactos ambientais oriundos das atividades humanas neste cenário.

1.1. Antártica

A Antártica se localiza na região polar austral do planeta, uma área formada pelo continente e oceano com aproximadamente 46,6 milhões de km². Ao Sul do paralelo 60°S há uma área do tratado da Antártica de 34,2 milhões de km² (Centro Polar e Climático - CPC).

O Oceano Austral é formado pelo encontro dos oceanos Atlântico, Pacífico e Índico (Turner *et al.*, 2009). Sua localização geográfica isola o continente Antártico da influência subtropical e com isso mantém essa região a baixa temperatura durante o ano todo (Hanfland, 2002). A FIG.1 mostra um mapa com os principais topônimos e suas respectivas estações de pesquisas.

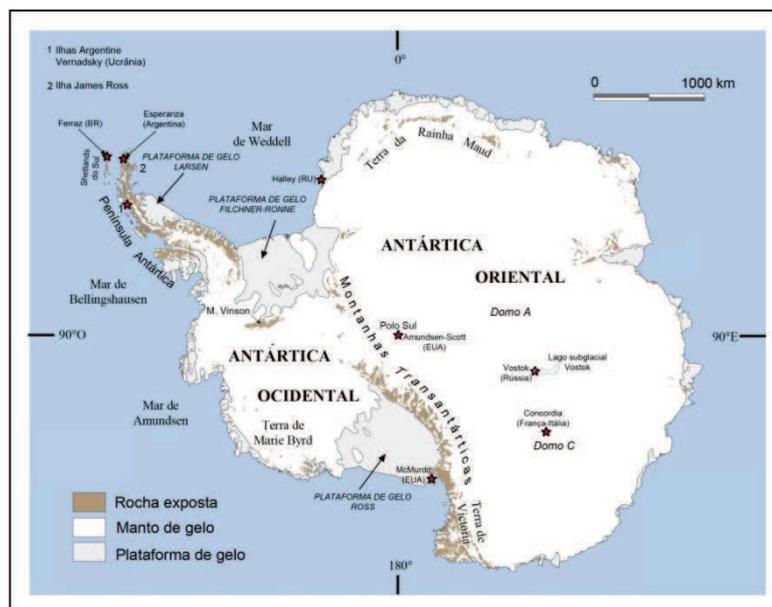


FIGURA 1 - Principais topônimos antárticos e suas respectivas estações de pesquisa.

Fonte - Simões, 2011.

Considera-se a Antártica uma das regiões mais intactas do planeta Terra. Uma área em que a influência humana está conectada as atividades científicas desenvolvidas em torno das estações de pesquisas, e recentemente ao fluxo turístico em seu entorno (Risebrough, 1992).

O clima terrestre é influenciado pela formação sazonal de gelo ao redor do mar da Antártida, ocasionando grande impulso na formação de águas intermediárias e profundas que geram a inversão da circulação termohalina, e por ser considerado vórtice de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico (Sarmiento *et al.*, 1998).

O continente Antártico apresenta uma área de aproximadamente 14 milhões de km², das quais 95% das reservas correspondem a gelo, o equivalente a 70% das reservas de água doce do planeta (PROANTAR, SECIRM) e seus recursos minerais estão localizados nas espessas camadas de gelos (Jesus *et al.*, 2007). Devido à proximidade do Brasil em relação à região Antártica, existe influência dos fenômenos naturais que lá ocorrem em território brasileiro, justificando assim o interesse do Brasil em pesquisas sobre este continente. Estudar estes processos e sua influência climática na América do Sul tornou-se fator de suma importância para que o Brasil aderisse ao Tratado da Antártica em 1975. Alguns anos mais tarde, iniciou-se o Programa Antártico Brasileiro – PROANTAR (1982) gerenciado pela Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (CIRM), por intermédio de seu órgão executivo a SECIRM (Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar) (Jesus *et al.*, 2007).

A Marinha do Brasil realizou na região noroeste da Antártida o reconhecimento meteorológico, hidrográfico e oceanográfico como início para a implantação das Operações Antárticas Brasileiras (PROANTAR, SECIRM). A Estação Antártica Comandante Ferraz – EACF (Latitude 62° 05' S e Longitude 58° 24' W) localizada na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Arquipélago das Shetlands do Sul foi instalada em 1984 na Península Keller (PROANTAR, SECIRM). A FIG.2 mostra o mapa da Península Antártica, destacando as Ilhas Shetlands do Sul, aonde se encontra a região da Baía do Almirantado na Ilha Rei George.

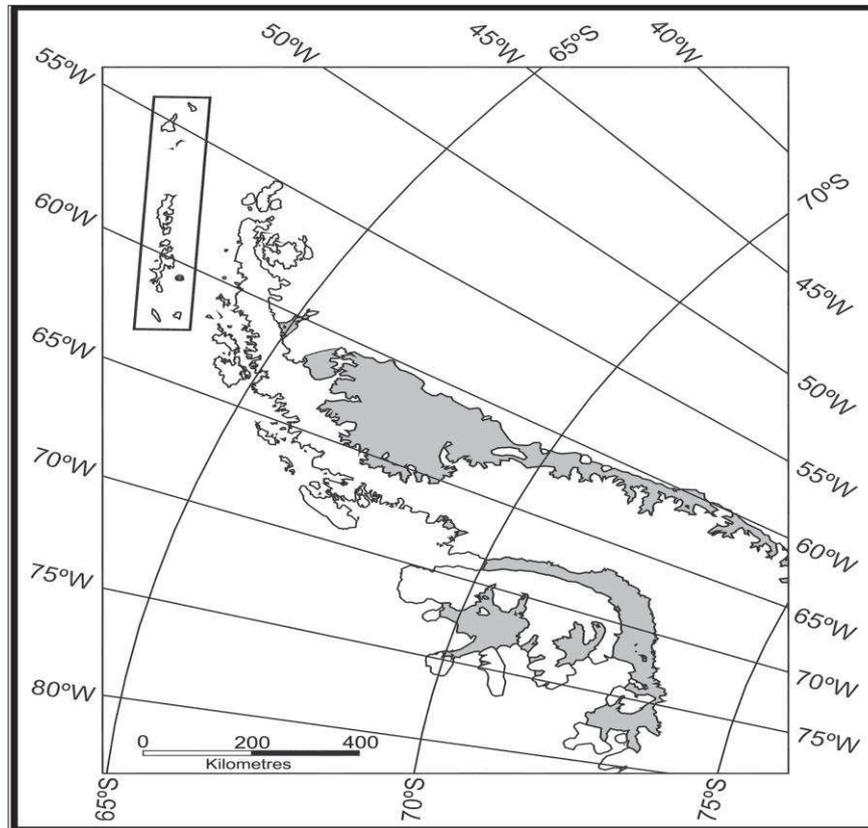


FIGURA 2 - Mapa da Península Antártica. Plataformas de gelo em cinza. A região em destaque representa as Ilhas Shetland do Sul.
 Fonte - Simões *et al*, 2004.

A estrutura para as atividades de pesquisa nas áreas marítimas no oceano Austral engloba estudos no âmbito da pesquisa básica e aplicada, monitoramento ambiental, conservação marinha, suporte, infraestrutura e formação de recursos humanos especializados. Estímulo à geração de novos conhecimentos em áreas das ciências marinhas que objetivam o desenvolvimento de produtos inovadores à sociedade; fortalecimento da infraestrutura e suporte para pesquisas oceanográficas (VIII PSRM, SECIRM).

Avanços tecnológicos na observação dos oceanos, modelagem e sistema de informações tem proporcionado grande expansão nas pesquisas marinhas, tornando os estudos oceanográficos imprescindíveis para compreensão dos desafios das mudanças climáticas e dos impactos provocados pela humanidade no planeta. Inúmeros são os trabalhos científicos que demonstram

que os oceanos estão sob intenso estresse (Meredith *et al.*, 2004; Meredith & Hughes, 2005; Piola *et al.*, 2007; McDonagh & King, 2005; Colberg & Reason, 2007). Dentre os problemas ambientais mais estudados podemos citar aqueles relacionados ao acúmulo de gases de efeito estufa na atmosfera, aumento do nível médio do mar, desaparecimento de gelo marinho na Península Antártica e acidificação global dos oceanos.

1.2. Séries radioativas naturais

As séries radioativas naturais, são compostas pelas séries de decaimento do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U , as quais decaem no final para um isótopo de Pb estável (Rutgers van der Loeff, 2001). A distribuição dos radionuclídeos naturais em vários compartimentos do ambiente pode ser utilizada como ferramenta isotópica em estudos de vários processos de transporte e deposição no oceano (Rutgers van der Loeff, 2001). A FIG.3 apresenta um diagrama simplificado das três séries radioativas com seus respectivos decaimentos e emissões.

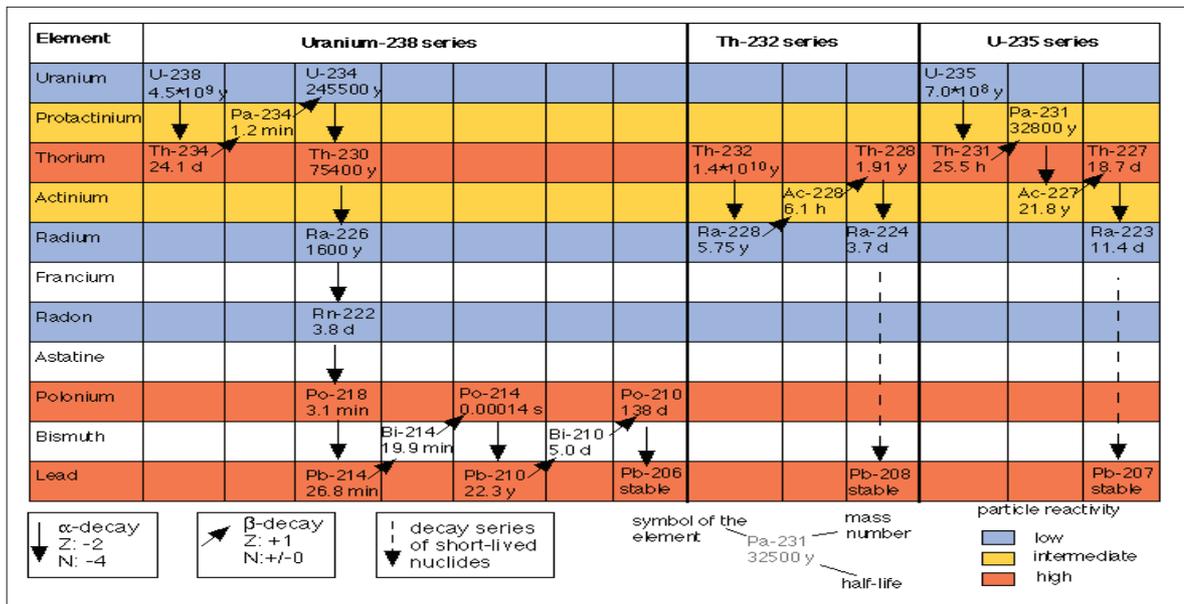


FIGURA 3 - Séries radioativas naturais do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U , apresentando de acordo com o comportamento geoquímico os radionuclídeos com baixa, média e alta reatividade com o material particulado no oceano. Fonte - Modificado de Rutgers van der Loeff, 2001.

1.2.1. Radionuclídeos naturais no ambiente marinho

Os radionuclídeos naturais têm sido amplamente utilizados como traçadores na investigação de processos oceânicos e no gerenciamento da região costeira (Oliveira *et al.*, 2003; Oliveira *et al.*, 2006; Povinec *et al.*, 2006; Burnett *et al.*, 2008, Povinec *et al.*, 2008; Moore & Oliveira, 2008) .

As três séries radioativas naturais do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th possuem nuclídeos com meias-vidas curtas, intermediárias e longas em que findam com o isótopo estável de Pb por decaimentos alfa e beta sequenciais (Geibert, 2008). Esses radionuclídeos das séries radioativas naturais podem ser divididos em dois grupos: os nuclídeos que possuem maior afinidade com o material particulado no oceano que são conhecidos como partícula – reativos e os nuclídeos que não possuem afinidade significativa com o material particulado em suspensão, denominados solúveis em água (Rutgers van der Loeff, 2001). A FIG. 4 apresenta o ciclo biogeoquímico dos principais radionuclídeos naturais no ambiente marinho.

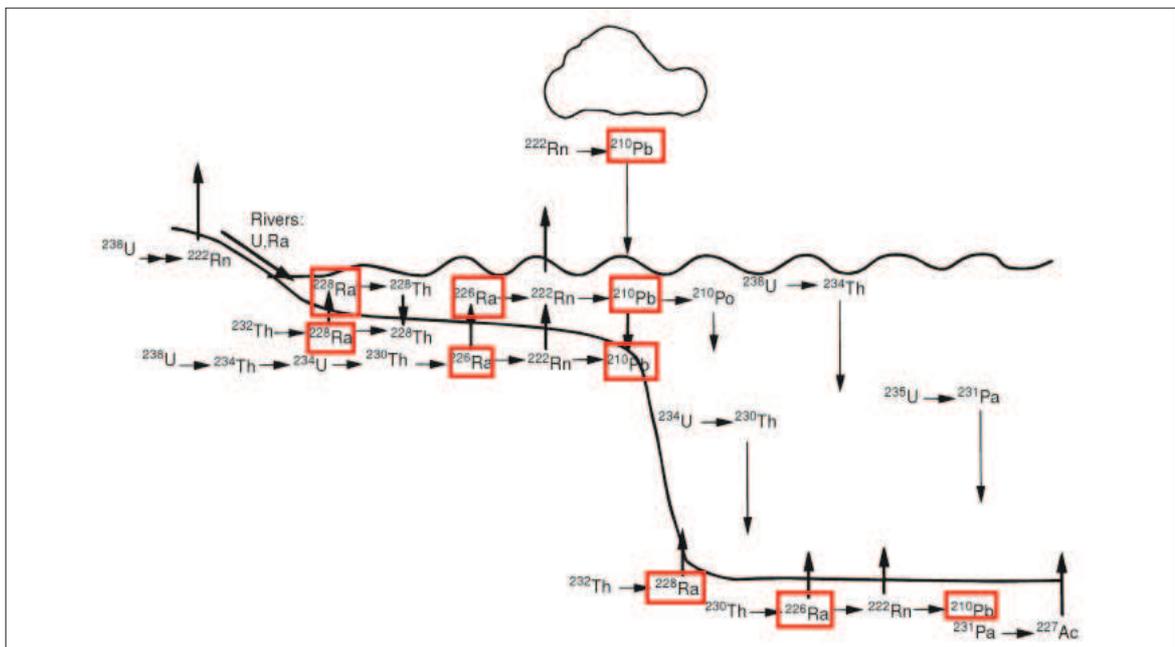


FIGURA 4 - Diagrama da distribuição e decaimento radioativo dos radionuclídeos naturais no ambiente marinho. As setas indicam a direção em que os nuclídeos vão seguindo após o decaimento radioativo. Em vermelho, destacam-se os radionuclídeos estudados nesse trabalho.

Fonte - Modificado de Ernst & Morin, 1980.

O equilíbrio secular em um sistema fechado é atingido por todos os núclídeos nas três séries de decaimento radioativo naturais, mostrando assim que o crescimento radioativo é balanceado e que os núclídeos intermediários possuem a mesma atividade no equilíbrio (Rutgers van der Loeff, 2001). Entretanto, em um sistema aberto, ocorrem o transporte e dispersão desses radionuclídeos em diferentes fases e formas químicas, causando uma separação entre o radionuclídeo pai e o núclídeo filho, resultando assim em desequilíbrios nas cadeias radioativas, os quais podem ser utilizados para se estimar taxas de processos que ocorrem no ambiente marinho (Rutgers van der Loeff, 2001).

1.2.2. Radionuclídeos naturais partícula-reativos no ambiente marinho

Os radionuclídeos partícula - reativos, são aqueles que possuem alta afinidade com o material particulado que se encontra no oceano. Esses são removidos para as profundezas ao longo da coluna d'água por processos de adsorção, co-precipitação, interação biológica e/ou por processos de arraste. Como já foi mencionado anteriormente, a interação dos radionuclídeos com o material particulado ocasiona um desequilíbrio radioativo entre o elemento pai e o elemento filho. Muitos pesquisadores têm utilizado este grau de desequilíbrio isotópico como ferramenta para se determinar fluxos de material particulado e carbono orgânico exportado nos oceanos (Buesseler *et al.*, 2003).

Em água do mar, o ^{238}U e ^{235}U são progenitores de alguns núclídeos partícula-reativos que podem ser aplicados em estudos de processos ambientais que ocorrem na coluna d'água e processos sedimentares. No ambiente marinho o urânio é encontrado em solução complexado como carbonato de uranila $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (Rutgers van der Loeff, 2001).

1.2.3. O elemento chumbo

O elemento chumbo (Pb) é considerado um metal pesado natural pertencente ao grupo 14 da Tabela Periódica das séries dos metais de transição.

O ^{210}Pb de meia-vida de 22,3 anos é um emissor beta, fornecido para as águas do mar pelo decaimento alfa do ^{222}Rn de meia vida de 3,8 dias, filho do ^{226}Ra de meia-vida de 1.600 anos, que também é um emissor alfa. Sua contribuição também advém da atmosfera, pois o ^{222}Rn como um gás nobre apresenta a facilidade de escapar pelos interstícios terrestres do solo e das rochas, migrando para as camadas superiores da atmosfera. O ^{222}Rn , por ser um radionuclídeo de meia-vida curta, decai para o ^{210}Pb , que por processo de precipitação atmosférica acaba se depositando nas águas de superfície dos oceanos. Devido ao fato de ser um elemento partícula-reativo é arrastado para as profundezas pela sua agregação ao material particulado e se deposita nos sedimentos do fundo do mar (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008).

Desta forma, o ^{210}Pb pode ser considerado um traçador do fluxo de material particulado. Vários trabalhos demonstram que há uma forte correlação entre os fluxos de ^{210}Pb e o material biogênico presente nos sedimentos. Na superfície e em águas profundas, há baixa concentração de atividade de ^{210}Pb (ou taxas $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$), já em grandes inventários de sedimentos pode-se observar altos fluxos de ^{210}Pb demonstrando assim fluxos de material particulado e produtividade biológica. O ^{210}Pb apresenta um comportamento muito semelhante ao do ^{231}Pa , devido a sua remoção em partículas biogênicas, o que os torna bons traçadores de taxas de acumulação dos sedimentos em profundidades oceânicas muito abaixo do local de produção e deposição atmosférica. Assim, observa-se que o ^{210}Pb possui alto fluxo nas camadas superficiais de um testemunho sedimentar, mas ao longo dele a sua concentração começa a ficar constante (Rutgers van der Loeff, 2001).

1.2.3.1. Chumbo suportado e chumbo não-suportado

O ^{210}Pb que provém da crosta terrestre é conhecido como chumbo suportado e o ^{210}Pb que provém da atmosfera, é conhecido como chumbo não-suportado (chumbo em excesso ou chumbo atmosférico). Na camada nefelóide do oceano, tem-se a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, ou seja, a soma das frações da

concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{suportado}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$, e sua atividade é medida pelo ^{210}Bi , conhecendo-se o grau de equilíbrio existente (Cazotti *et al.*, 2006).

A fração de $^{210}\text{Pb}_{\text{suportado}}$ conhecido como “suportada radiologicamente” se mantêm no solo em equilíbrio com o ^{222}Rn , que está em equilíbrio com o ^{226}Ra e que não emanou para atmosfera. Por estarem em equilíbrio radioativo, o ^{226}Ra e o $^{210}\text{Pb}_{\text{suportado}}$, suas atividades por unidade de área são iguais. Assim o $^{210}\text{Pb}_{\text{suportado}}$ é obtido pela medida da atividade do ^{226}Ra (Cazotti *et al.*, 2006).

No solo, uma fração do ^{222}Rn formado pelo ^{226}Ra é liberado pelos interstícios terrestres difundindo-se para a atmosfera. Neste processo, forma-se uma sub-série de nuclídeos de meia-vida curta, até a formação do ^{210}Pb de meia-vida relativamente longa (22,26 anos), que é denominado $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (Cazotti *et al.*, 2006).

Por via úmida ou seca, o $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ é removido da atmosfera e sua precipitação depende de uma série de fatores relacionados à ventilação, características do solo e índice pluviométrico. Para uma mesma região esta precipitação é considerada constante. O $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ que se deposita na superfícies aquáticas é adsorvido pelos sedimentos (Appleby e Oldfield, 1983). Segundo Bierman *et al.*, (1998) temos:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{suportado}} \quad (1)$$

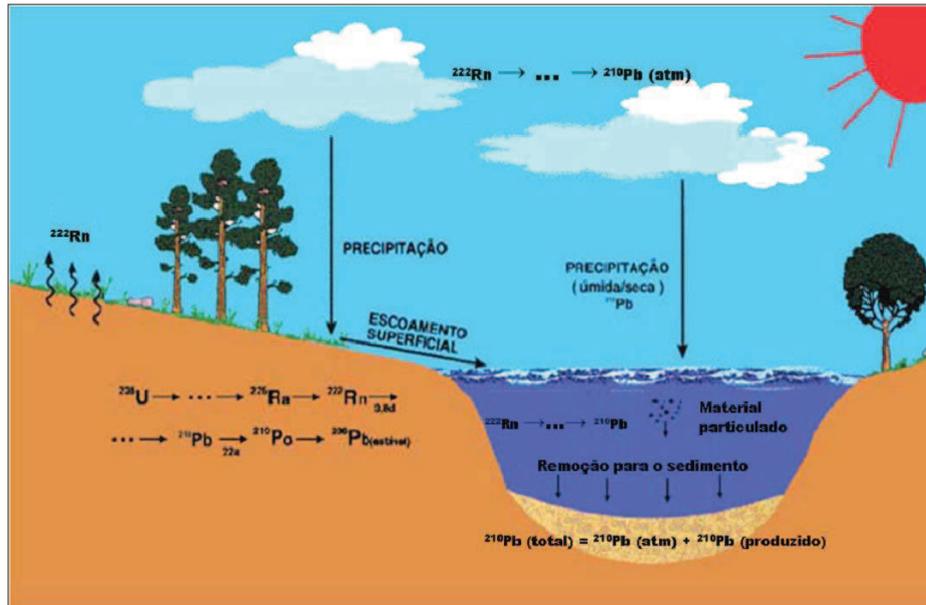


FIGURA 5 - Ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb .
Fonte - Lima, 1996.

1.2.4. Radionuclídeos naturais solúveis no ambiente marinho

Assim como temos radionuclídeos naturais que possuem forte afinidade com o material particulado, também existem aqueles que não possuem afinidade biológica considerável e que se mantêm estáveis na água do mar, classificados como radionuclídeos solúveis no ambiente marinho.

1.2.5. O elemento Rádio

O elemento Rádio é um metal natural radioativo, pertencente ao grupo 2 da Tabela Periódica, das séries dos metais alcalino-terrosos. Foi descoberto em 1898, pelo casal Pierre e Marie Curie. Existem 4 isótopos naturais de Ra nas Séries Radiativas do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U . Na série do ^{235}U , temos o ^{223}Ra ($t_{1/2} = 11,4$ dias), um emissor de partículas alfa; na série do ^{238}U , o ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1.600$ anos), também um emissor de partículas alfa; e na série do ^{232}Th temos o ^{224}Ra ($t_{1/2} = 3,7$ dias) emissor de partículas alfa e o ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,75$ anos), um emissor de partículas beta (Geibert, 2008). Todos os isótopos naturais de Ra apresentam

baixa afinidade com o material particulada no oceano. Seu comportamento químico no oceano se assimila ao do Ca^{2+} e ao do Ba^{2+} , por ser um elemento pertencente das séries dos metais alcalinos-terrosos (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008).

Os isótopos de Ra são utilizados como traçadores de processos que ocorrem no ambiente marinho e costeiro, como as misturas de massas d'água. Eles se encontram dissolvidos na água dos oceanos onde são introduzidos pelas águas de fundo na interface com os sedimentos ali presentes (Oliveira *et al.*, 2006; Moore & Oliveira, 2008).

O ^{226}Ra é um emissor alfa produzido pelo decaimento do ^{230}Th presente nos sedimentos. Sua liberação para água do mar se dá a partir dos sedimentos marinhos de onde se difundem para as águas, solúvel ao longo da coluna d'água (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008). Sua regeneração no sedimento é demorada devido a meia-vida longa de 75.400 anos do seu precursor ^{230}Th (Moore, 1996). Ele pode ser utilizado em estudos de monitoração de movimentos de massas d'água no oceano e da influência da descarga de águas subterrâneas em ambientes costeiros (Koczy, 1958; Oliveira *et al.*, 2006).

O ^{228}Ra é um emissor beta produzido no decaimento radioativo do ^{232}Th , em que se encontra presente nos sedimentos (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008). Um ligeiro aumento das concentrações de atividade de ^{228}Ra procedente de sedimentos em águas costeiras pode ser representativo de um excesso de ^{228}Th relativo ao ^{232}Th (Koczy *et al.*, 1957). O ^{228}Ra tem sido utilizado em pesquisas para se determinar coeficientes de difusão horizontal turbulenta que ocorrem nas massas d'água no oceano, e também como traçador de águas que tiveram contato com o continente (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008).

1.3. Sedimentos

O intemperismo e erosão de rochas dão origem aos sedimentos que são materiais fragmentados transportados por suspensão ou depositados na água

(USEPA, 2014). As principais fontes de sedimentos marinhos podem incluir a presença de vulcões, intemperismo das rochas, solo e geleiras da crosta continental e da plataforma oceânica, a decomposição de plantas e animais presentes nos ciclos biogeoquímicos e processos químicos entre outros (Chamberlin & Dickey, 2008) (FIG.6).

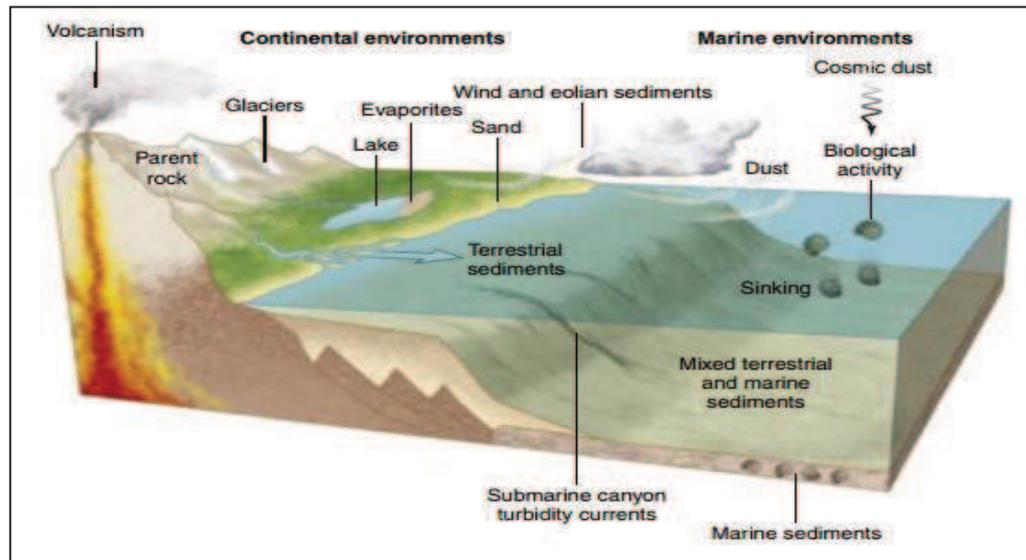


FIGURA 6 - Diagrama representativo de algumas fontes de sedimentos nas margens continentais e bacias oceânicas.
Fonte - Chamberlin & Dickey, 2008.

O ar, a água e os fluidos que interagem nos interstícios dos sedimentos causam o movimento e distribuição de vários elementos de interesse entre as diversas fases (Chamberlin & Dickey, 2008). Desta maneira, o estudo da distribuição, da composição e tipologia dos grãos de sedimentos é importante para entendimento da deposição sedimentar e sua história (Chamberlin & Dickey, 2008) (FIG.7).

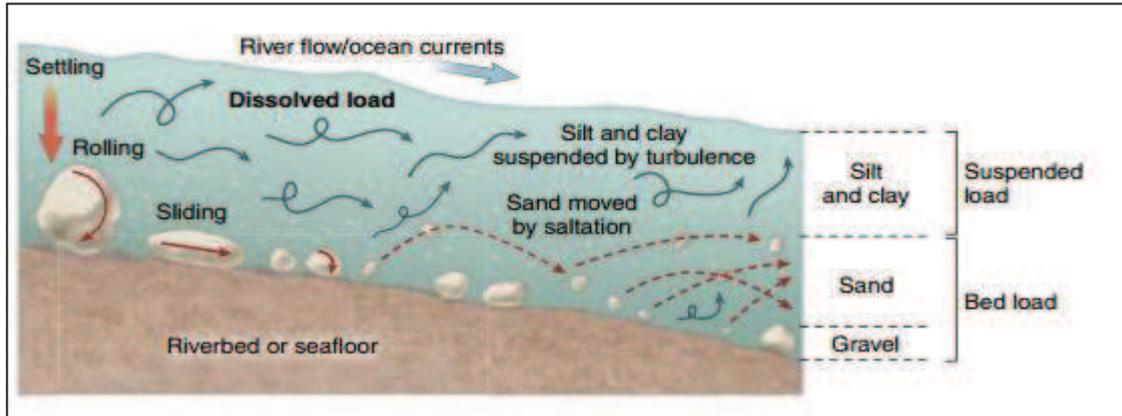


FIGURA 7 - Influência dos fluxos de água no rio e no fundo no mar na tipologia e distribuição dos sedimentos.

Fonte - Chamberlin & Dickey, 2008.

Os processos físicos, químicos e biológicos podem alterar as condições originais dos sedimentos (Chamberlin & Dickey, 2008). A sedimentação (FIG.8) ocorre por processos de produção, transporte e deposição de sedimentos, que são provenientes de processos erosivos e por atividades de organismos e microorganismos presentes no ambiente aquático (Chamberlin & Dickey, 2008). Assim, os sedimentos são transportados pelos rios, correntes oceânicas, ventos, geleiras e outros processos geológicos (Chamberlin & Dickey, 2008).

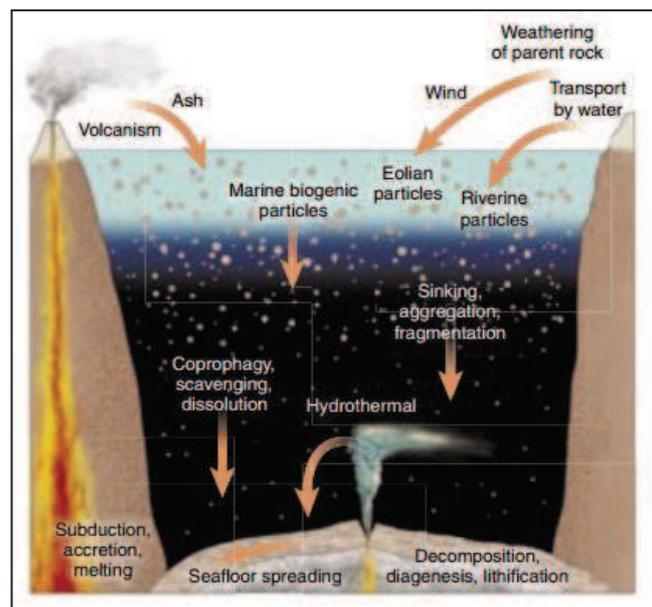


FIGURA 8 - Diagrama ilustrativo dos principais processos sedimentares.
Fonte - Chamberlin & Dickey, 2008

Em relação à avaliação da qualidade da água, a composição elementar sedimentar e seus respectivos fluxos podem apresentar uma complexidade maior devido aos muitos parâmetros físico-químicos específicos da água, incluindo características compartimentais como assoreamento, compactação, diferenças espaciais e temporais e sua biodisponibilidade (Adams *et al.*, 1992).

1.4. Geocronologia e datação com radionuclídeos naturais

Em estudos geocronológicos, os principais radionuclídeos aplicados como traçadores são o ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{14}C e ^7Be , que são transportados pela atmosfera para os ambientes aquáticos. Estes radionuclídeos aplicam-se na datação referente a uma escala de tempo que pode variar de alguns anos a algumas décadas (Argollo, 2001). Na TAB.1 temos os principais radionuclídeos com seu comportamento geoquímico e suas aplicações no estudo de ambientes costeiros e oceânicos (Modificado de Santos *et al.*, 2008).

TABELA 1 - Comportamento e aplicações dos principais radionuclídeos utilizados na investigação de processos que ocorrem na zona costeira.

Fonte: Modificado de Santos *et al.*, 2008.

Radionuclídeo ($t_{1/2}$)	Comportamento geoquímico	Principais aplicações
^{210}Pb (22,3 a)	Insolúvel; na coluna sedimentar pode penetrar por bioturbação.	Mistura de sedimentos e taxas de sedimentação (~120 anos)
^{137}Cs (30 a)	Insolúvel; somente quando há cátions dissolvidos em condições redutoras pode-se solubilizar.	Validação do método ^{210}Pb na quantificação de taxas de sedimentação
^7Be (53 d)	Produzido na atmosfera, depositado na superfície terrestre por bioturbação.	Mistura de sedimento em curto intervalo (~1 ano) de taxas de sedimentação
^{234}Th (24 d)	Alta insolubilidade; por bioturbação penetra-se rapidamente na coluna sedimentar.	Retrabalhamento sedimentar e curto períodos (~5 meses) de taxas de sedimentação
^{14}C (5730 a)	Produzido na atmosfera e incorporado aos organismos vivos	Geocronologia (~40.000 anos) e trocas gasosas na interface atmosfera e água
^{226}Ra (1600 a) ^{228}Ra (5,7 a) ^{223}Ra (11,4 d) ^{224}Ra (3,7 d)	Conservativo e solúveis; em águas salobras e salgadas pode-se difundir do sedimento para a água.	Taxa de descarga de águas subterrâneas no oceano, idades de massas d'água e processos de mistura entre as mesmas
^{222}Rn (3,83 d)	Volátil, conservativo e solúvel.	Taxas de descarga de águas subterrâneas, difusão na interface sedimento-água e trocas gasosas entre atmosfera – oceano

O estudo da determinação das taxas de sedimentação no processo de acumulação de sedimentos em ambientes aquáticos mostra uma relação entre os efeitos antrópicos e a ocorrência natural da deposição sedimentar. Este tipo de pesquisa possui grande importância para a interpretação de processos geoquímicos ocorridos ao longo dos anos (Robbins & Edginton, 1975). A datação de sedimentos depositados em ambientes aquáticos em torno de 100 a 150 anos tem sido muito empregada com este propósito, e utiliza como ferramenta o radionuclídeo ^{210}Pb (Robbins & Edginton, 1975 & Appleby & Oldfield, 1978).

1.4.1. Aplicação do Modelo CIC

O modelo CIC (“Constante Initial Concentration”) (Robbins & Edginton, 1975) considera que a incorporação do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ aos sedimentos ocorre de maneira constante, supondo-se que a área estudada seja estável sem mudanças na taxa de sedimentação, assim a concentração inicial de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ é constante. Quando plotado o gráfico da concentração de atividade em função da profundidade do testemunho analisado, a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ apresenta um decaimento exponencial representado pela massa acumulada de sedimento FIG.9. A construção de um gráfico da concentração de atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em escala logarítmica versus a massa de sedimento acumulada apresenta um perfil linear, podendo-se determinar o valor médio de taxa de sedimentação para o período amostrado do testemunho graficamente através do coeficiente da reta.

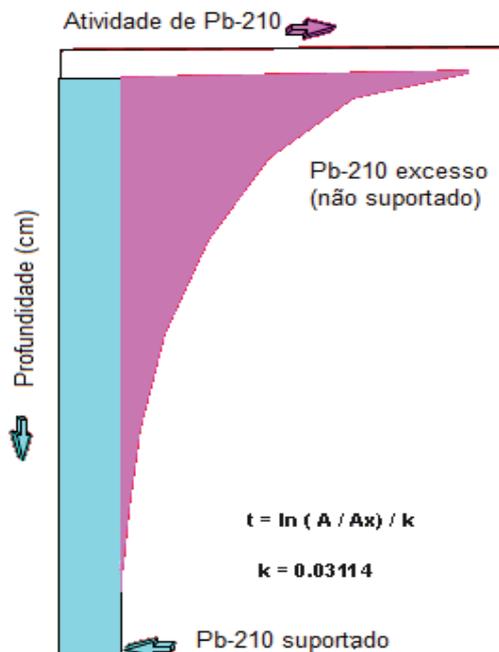


FIGURA 9 - Gráfico da curva ideal do ^{210}Pb
Fonte - Projeto SOFIA, 1997.

A concentração do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ varia ao longo do perfil (Krishnaswamy *et al.*, 1971). De acordo com a equação da lei do decaimento radioativo temos que:

$$C(x) = C_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2)$$

Ou

$$C(x) = C_0 \cdot e^{-\lambda \cdot \frac{x}{w}} \quad (3)$$

Onde:

$C(x)$ = concentração de atividade a uma determinada profundidade do testemunho sedimentar.

C_0 = concentração de atividade inicial do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (mBq/g).

λ = constante de decaimento do ^{210}Pb ($0,03114 \text{ ano}^{-1}$).

x = profundidade expressa pela massa acumulada (g/cm^2).

t = idade da camada sedimentar a uma determinada profundidade x (anos).

w = taxa de sedimentação ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{ano}$).

Com o gráfico logaritmo da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ versus a profundidade da camada sedimentar do testemunho obtém-se uma curva para determinação da taxa de sedimentação. A inclinação da reta (a) obtida no gráfico corresponde a:

$$a = -\frac{\lambda}{w} \quad (4)$$

Sendo w a taxa de sedimentação a ser determinada do testemunho sedimentar estudado.

Utilizando a Eq.(2), pode-se calcular a idade do sedimento utilizando-se a seguinte expressão:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left[\frac{C_0}{C(x)} \right] \quad (5)$$

2. OBJETIVOS

O principal objetivo foi realizar a caracterização radioquímica do testemunho sedimentar 1B (258 cm de comprimento) coletado na região da Baía do Almirantado durante as Operações Antárticas XXXI, para determinar-se a concentração de atividade (mBq/g) do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb com a finalidade de aplicá-los em um modelo para cálculo da taxa de sedimentação e idade geocronológica, possibilitando avaliar a influência e respectiva variação dos eventos climáticos e possíveis impactos ambientais oriundos das atividades humanas neste cenário.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. Baía do Almirantado

A Baía do Almirantado é um largo *fiorde* que se liga ao Estreito de Bransfield (Rakusa, 1980). Uma área de 138 km² é ocupada pelas águas dessa baía com profundidades variáveis, que superam 550 m (Weber *et al.*, 2006).

Esse local apresenta três grandes enseadas, sendo elas: enseada do Martel onde se localizava a Estação Brasileira Comandante Ferraz (EACF), a enseada Mackellar onde está a estação peruana Macchu Picchu e a enseada Ezcurra onde se encontra a estação polonesa Henryk Arctowski (Martins, 2001). A hidrodinâmica local dessa região é determinada pela heterogeneidade do fundo do mar juntamente com a circulação no estreito de Bransfield (Szafranski & Lipski, 1982). A FIG. 10 apresenta o mapa da Ilha Rei George onde está localizada a Baía do Almirantado.

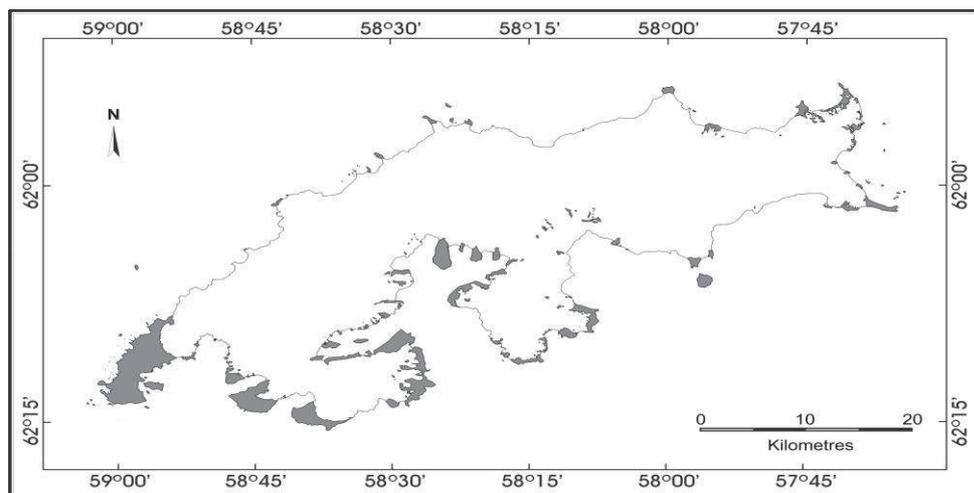


FIGURA 10 - Mapa simplificado da Ilha Rei George. Em cinza são apresentadas as áreas não cobertas por gelo.
Fonte - Simões *et al.*, 2004.

Nesta região podem-se observar marés com alcance de até 2,1 m, sendo a média 1,4 m na Baía do Almirantado (Catewicz and Kowalik, 1983). As trocas de água entre a Baía do Almirantado e o Estreito de Bransfield originam correntes de maré que podem atingir os 50 m.s^{-1} (Pruszek, 1980). Na enseada Ezcurra, as águas superficiais são bem oxigenadas com valores variando entre 7,0 e $9,2 \text{ ml de O}_2.\text{L}^{-1}$ (Sarukhanyan & Tokarczyk, 1988). A região da Baía do Almirantado é apresentada na FIG.11, em que se pode observar que são poucas as áreas que não estão cobertas por gelo.

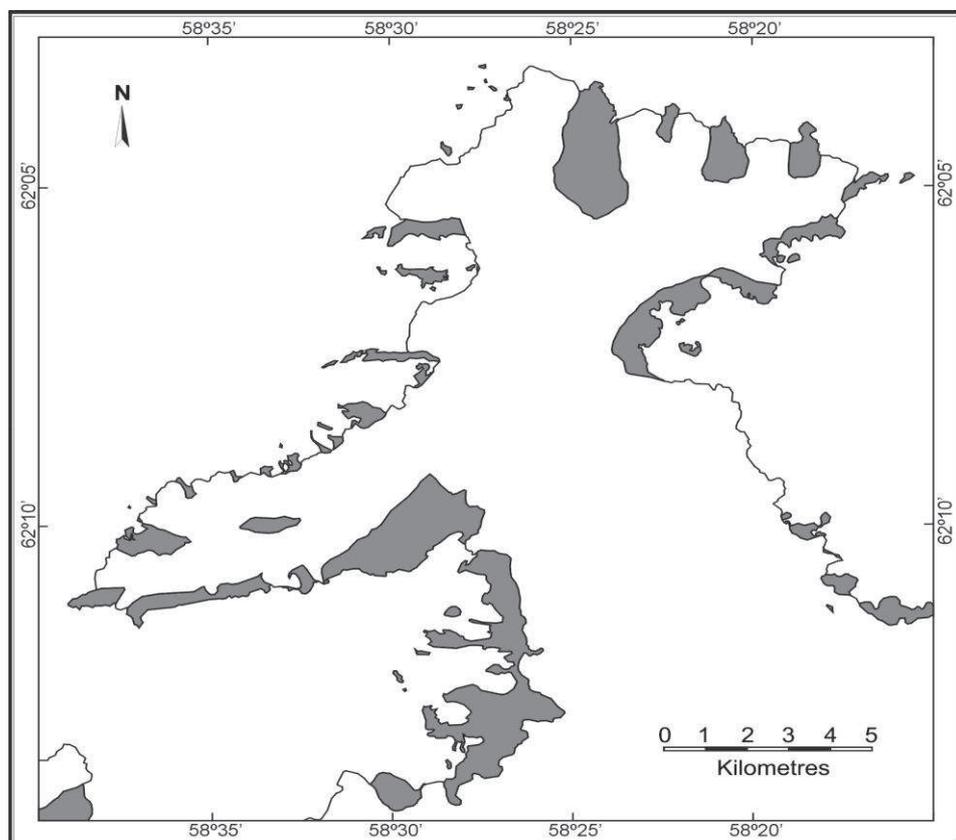


FIGURA 11 - Mapa da Baía do Almirantado, ilha Rei George em que as áreas marcadas em cinzas e as linhas de costa mostram as regiões sem cobertura de gelo.

Fonte - Simões *et al.*, 2004.

A configuração do relevo de fundo desta baía é semelhante à de fiordes. Sua linha de costa apresenta aproximadamente 84 km de comprimento, com muitas reentrâncias e predominância de costões rochosos, praias de areia e

cascalho na parte oeste, enquanto os paredões de geleira ocorrem a leste e norte (Rakusa-Suszczewski, 1980).

Como resultado do aquecimento do clima das Ilhas Shetlands do Sul, houve a deglaciação intensiva dessas geleiras que entram diretamente para o mar. Esse fenômeno foi evidenciado no passado pela morfometria da Baía do Almirantado (Marsz, 1983; Rakusa-Suszczewski *et al.*, 1993)

A Baía do Almirantado possui águas ricas em oxigênio dissolvido, que em águas superficiais litorâneas apresentam teor de $9,4 \text{ ml de O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, e em águas profundas do Estreito de Bransfield apresentam concentrações médias de $5,4 \text{ ml de O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (Samp, 1980). Nas águas da Baía do Almirantado, a quantidade de nutrientes é similar às contidas nas águas abertas da Antártica. A concentração do fosfato em zona costeira e em camadas mais profundas é mais elevada em comparação com a camada superficial e as concentrações de nitrato são mais elevadas nas camadas mais profundas da coluna d'água (Samp 1980). O estudo granulométrico realizado por Fávaro *et al.*, (2011) demonstrou que a região central e externa da Baía do Almirantado apresenta presença de sedimentação de partículas grossas (areia e cascalho).

As oscilações em parâmetros como a salinidade e temperatura são resultantes do derretimento do gelo e fragmentos de icebergs que cercam a Baía do Almirantado, sobretudo a zona costeira (Rakuza-Suszczewski 1980). Com o aumento da profundidade a salinidade aumenta gradualmente; já o seu decréscimo pode ocorrer na camada de superfície fina na região de interface escoamento da água doce com o solo (Szafranski & Lipski 1982).

A transparência nas águas é determinada pela quantidade de material em suspensão presente. Na proximidade de geleiras, esta quantidade é mais baixa, quando comparada com as águas na baía que desembocam no Estreito de Bransfield (Gurgul, *et al.*, 1992). As trocas de águas da Baía do Almirantado com o Estreito de Bransfield influenciam a hidrodinâmica e hidroquímica local (Rakuza-Suszczewski, 1980), sendo as marés irregulares a causa da circulação de água entre essas áreas (Catewicz & Kowalik, 1983).

Nas enseadas, as condições hidrológicas e hidroquímicas diferem da região central da Baía do Almirantado. Na superfície das enseadas em frente das geleiras, a Ezcurra e Mackellar, ocorrem as mais baixas temperaturas e salinidades (Szafranski e Lipski, 1982). As condições hidrológicas e atmosféricas na zona costeira da baía são influenciadas pela dinâmica de mudanças nas barreiras glaciais, afetando também a flora e fauna marítima e terrestre (Razuka, 1980). A erosão glacial afeta fortemente as enseadas Mackellar e do Martel. A parte inferior da enseada Mackellar é rochosa e pedregosa, enquanto que nas regiões mais profundas da enseada Martel ocorrem principalmente lamas e pedregulhos, cujas partes rochosas do fundo estão se espalhando ao longo da costa (Zielinski, 1990).

4. METODOLOGIA

A parte experimental dividiu-se nas etapas de localização da região de interesse, coleta do testemunho, pré-tratamento das amostras, homogeneização das amostras, lixiviação das amostras de sedimento, separação radioquímica dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb) e finalmente a contagem das amostras em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo. Esta parte do procedimento radioquímico experimental foi realizada no Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA) do IPEN.

4.1. Localização da região de interesse

A área de estudo para a amostragem dos sedimentos foi a Baía do Almirantado (FIG. 12). Esta baía apresenta 138 km² de área, profundidade máxima de 550 m e sua desembocadura tem comunicação direta com o Estreito de Bransfield (Weber *et al.*; 2006).



FIGURA 12 – Mapa da Ilha Rei George, apresentando a localização geográfica da Baía do Almirantado (marcada pela posição 1B), onde foram amostrados os perfis sedimentares estudados no projeto.
Fonte - Google Earth, 24/06/2015.

4.1.2. Coleta do testemunho sedimentar na Baía do Almirantado

As amostras foram coletadas pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP) durante a Operação Antártica XXXI e foram cedidas ao IPEN para realização das análises radioquímicas de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb . A coleta foi realizada na Baía do Almirantado, tendo sido amostrados 2 testemunhos, 1A e 1B. Na FIG.13 é apresentado em destaque o ponto 1B.

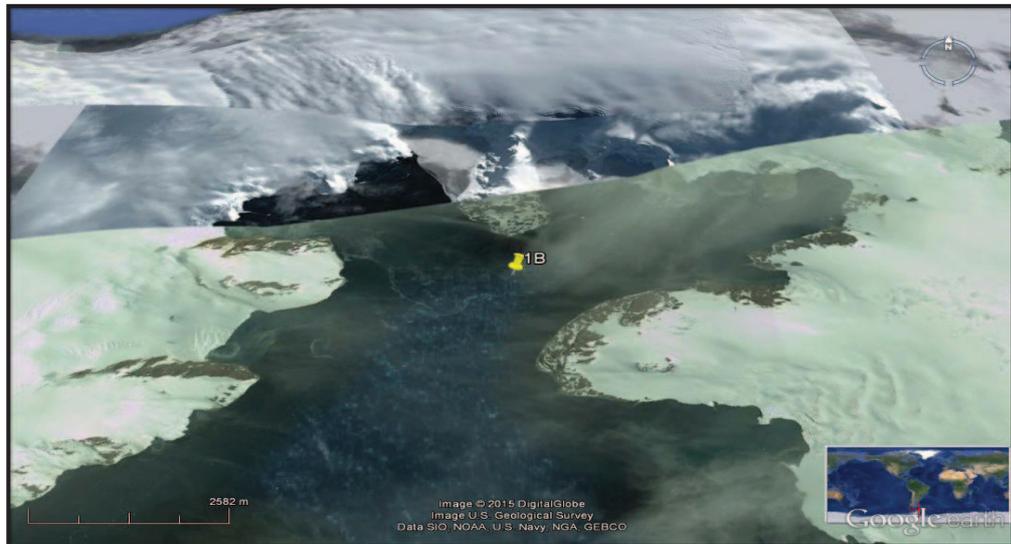


FIGURA 13 - Destaque do ponto 1B onde foi coletado o testemunho sedimentar utilizado no presente trabalho.
Fonte - Google Earth, 24/06/2015.

O testemunho 1A foi obtido com um “Gravity Corer”, com recuperação aproximada de 120 cm de coluna sedimentar. Para a amostragem do testemunho 1B utilizou-se um “Piston Corer” (FIG.14), com recuperação aproximada de 250 cm de coluna sedimentar. As amostras foram recolhidas em tubos de PVC e convenientemente descritas e armazenadas para a realização dos ensaios específicos em laboratório. Apenas amostras do testemunho 1B foram estudadas no presente trabalho.

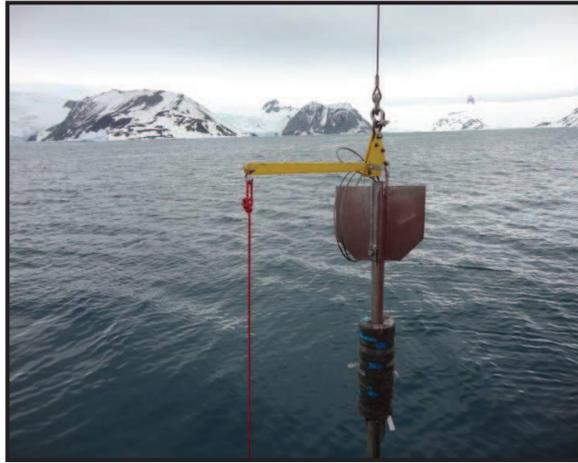


FIGURA 14 - Testemunhador “Piston Corer”.

Fonte – Comunicação pessoal Dr. Rubens C. L. Figueira, Laboratório de Química Inorgânica Marinha da Universidade de São Paulo, IO/USP.

4.1.3. Abertura e pré-tratamento das amostras de sedimento

Após a abertura e descrição dos testemunhos nos tubos de PVC, a retirada das amostras (alíquotas) para ensaio foi feita a cada 2 cm de intervalo. Estas alíquotas foram armazenadas em frascos de polietileno devidamente identificados. As mesmas foram congeladas e passaram posteriormente pelo processo de liofilização.

4.2. Homogeneização das amostras sedimentares

Para a determinação radioquímica de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de sedimentos, após o pré-tratamento realizado no Instituto Oceanográfico, foram retiradas as respectivas alíquotas de cada intervalo de profundidade conforme foi subdividido o testemunho (a cada 2 cm). Estas alíquotas obtidas por pesagem em balança analítica apresentaram massas variando de 2,2 a 2,5 g (FIG.15).



FIGURA 15 - Amostras cedidas pelo IO/USP.

No Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA) do IPEN, as amostras foram pulverizadas em uma cápsula de porcelana com o auxílio de um pistilo para homogeneização das mesmas (FIG.16). Esse procedimento facilita o processo de digestão total das amostras de sedimentos, utilizando-se o protocolo de abertura em micro-ondas EPA 3052.



FIGURA 16 - Homogeneização da amostra de sedimento.

4.2.1. Lixiviação das amostras de sedimento

O método de lixiviação total EPA-3052 foi selecionado para abertura dos sedimentos, considerado adequado para aplicações que requerem digestão

total de amostras para fins de pesquisa. Esse protocolo é aplicável para digestão assistida em microondas de matrizes sedimentares com digestão ácida em tubos pressurizados. A combinação ácida utilizada foi na proporção 3:1:1 de ácido nítrico (HNO_3), ácido fluorídrico (HF) e ácido clorídrico (HCl). Essa combinação é adequada para estabilização de altas concentrações de Fe, Al, Ag, Ba e Sr nas amostras solubilizadas.

Todos os ácidos utilizados na análise são concentrados de alta pureza para se minimizar interferentes nas amostras, e a utilização de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30%) auxiliou na eliminação da matéria orgânica (EPA-3052).

O ácido nítrico (HNO_3) concentrado tem poder de alta corrosão do material sedimentar, reagindo com carbonatos, metais alcalinos e óxidos básicos formando sais. Por não liberar hidrogênio (doador de prótons) é classificado como solução de forte corrosão. Devido à presença de óxido nítrico, reage ainda mais vigorosamente com outras substâncias. O HNO_3 é utilizado na digestão de amostras orgânicas, dissolução de metais e materiais biológicos (Kingston & Jassie, 1988; Krug *et al.*, 2000; citado por, Nogueira, 2003).

O ácido fluorídrico é um ácido fraco que ataca facilmente materiais como silicato (Kingston & Jassie, 1988; Krug *et al.*, 2000; citado por, Nogueira, 2003).

O ácido clorídrico (HCl) reage com a maioria dos cátions metálicos de transição, podendo formar complexos fortes ou mais fracos. Não possui propriedade oxidante, mas quando misturado com HNO_3 (água régia), pode-se empregar na dissolução de materiais (Kingston & Jassie, 1988; Krug *et al.*, 2000; citado por, Nogueira, 2003).

A solução ácida escolhida permite solubilizar os elementos químicos que estejam associados às diversas frações geoquímicas, que incluem as frações adsorvidas, oxidáveis, trocáveis e reduzidas (que correspondem às frações lábeis) e residuais (fração associada à estrutura cristalina dos minerais) (Fizman *et al.*, 1984; Sastre *et al.*, 2002). Utilizados em estudos geoquímicos na solubilização de metais de matrizes ambientais, principalmente das frações lábeis,

essa combinação ácida permite colocar em solução os metais que estão ligados aos sedimentos (Fizman *et al.*, 1984; Sastre *et al.*, 2002).

Desta forma, realizou-se o processo de lixiviação total das amostras sedimentares via úmida, por ataque ácido em um digestor de microondas da marca CEM, modelo MARS 6. Após a pulverização das amostras em cada tubo de teflon foram adicionados 1 g da amostra de sedimento e adicionados 9 ml HNO_3 , 3 ml de HCl e 3 ml de HF, seguindo-se as recomendações do protocolo EPA-3052 (FIG.17).

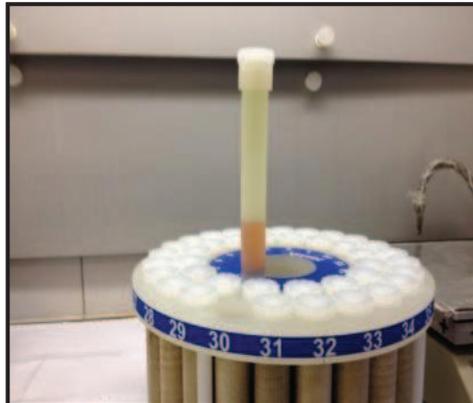


FIGURA 17 - Lixiviação ácida das amostras de sedimentos em microondas.

Os tubos de teflon foram fechados e aquecidos no digestor de amostras, e sua temperatura atingiu o patamar de 180°C em aproximadamente 5 minutos, permanecendo nessa temperatura em torno de 9 minutos para que a reação acontecesse (FIG.18). Após o período indicado pelo protocolo, a temperatura das amostras no tubo digestor e a pressão decresceram, até que se atingisse a temperatura ambiente. Quando o processo de digestão terminou os tubos foram abertos depois de algumas horas para que se evitasse perda dos analitos de interesse por vaporização.



FIGURA 18 - Amostras de sedimento no digestor MARS 6 (CEM Corporation).

Na etapa de digestão das amostras, houve a necessidade de se repetir o protocolo EPA-3052 5 vezes no digestor em cada conjunto de amostras. Conforme a necessidade de cada amostra, além da mistura de ácidos, adicionou-se 0,5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para eliminação da matéria orgânica, evitando a interferência da mesma nas etapas futuras de separação radioquímica. Completado o processo de lixiviação, obteve-se aproximadamente um volume de 20 mL de cada amostra solubilizada, obtendo-se uma solução límpida, restando no fundo dos tubos somente o silicato (FIG. 19).

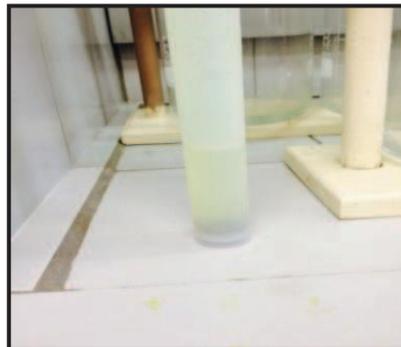


FIGURA 19 - Amostra de sedimento solubilizada.

4.3. Separação radioquímica

O método escolhido é baseado na separação radioquímica sequencial do ^{226}Ra e ^{228}Ra por co-precipitação com sulfato de bário e rádio e do

^{210}Pb por co-precipitação com cromato de chumbo, seguida das contagens alfa e beta total. A técnica selecionada é adequada para medidas ambientais em que as concentrações da atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb sejam muito baixas e quando existem alíquotas muito pequenas da massa de sedimento disponível para o ensaio.

4.3.1. Determinação radioquímica sequencial de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb pela medida alfa e beta total

As alíquotas de 20 mL obtidas logo após o processo de lixiviação dos sedimentos foram levadas a chapa aquecedora à temperatura de 150°C para eliminação do excesso dos ácidos utilizados na abertura. Em seguida, as amostras foram diluídas com 10 mL de HNO_3 (repetiu-se esta etapa por 2 vezes). Após o processo, as amostras foram filtradas em papel de filtro Millipore AP20 004700 e em seguida diluídas a 1 L de solução com água purificada Milli-Q para que se iniciasse o procedimento radioquímico (FIG.20).

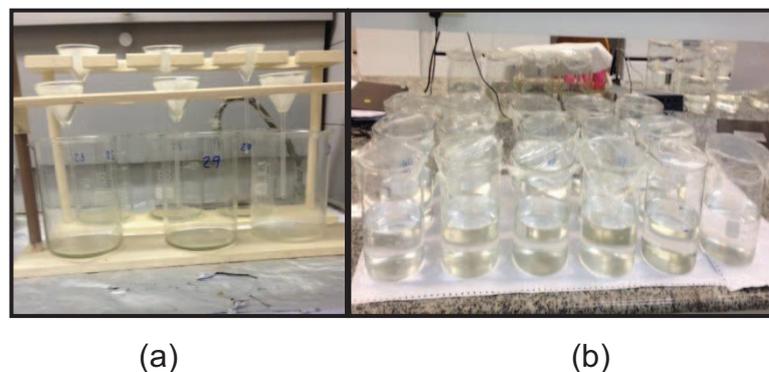


FIGURA 20 - a) Filtração das amostras; b) Amostras diluídas em soluções de 1 L.

A determinação radioquímica sequencial de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb foi realizada utilizando-se as metodologias descritas em Oliveira (1993) e Moreira (1993), que envolvem a medida alfa e beta total. O início da precipitação radioquímica envolveu a adição de 5 mL de ácido cítrico 1 M para que se complexasse o Fe, impedindo assim interferências futuras nas etapas de precipitação, 1 mL do carregador de Ba^{2+} (20 mg/ mL) e 1 mL do carregador de

Pb^{2+} (20 mg/mL) para a quantificação gravimétrica dos analitos de interesse (FIG. 21).



FIGURA 21 - Solução de 1 L com os reagentes necessários a primeira etapa de separação radioquímica.

As amostras preparadas foram levadas ao agitador magnético e adicionou-se hidróxido de amônia concentrado, até a viragem do indicador vermelho de metila do vermelho para o amarelo (neutralização do pH). Em seguida, foram levadas a chapa aquecedora por 30 minutos a uma temperatura de 60°C . Após o aquecimento, foram adicionados 50 mL de H_2SO_4 3M sob agitação constante para precipitação de todos os sulfatos presentes na amostra. As mesmas foram deixadas de repouso por uma noite (FIG. 22).

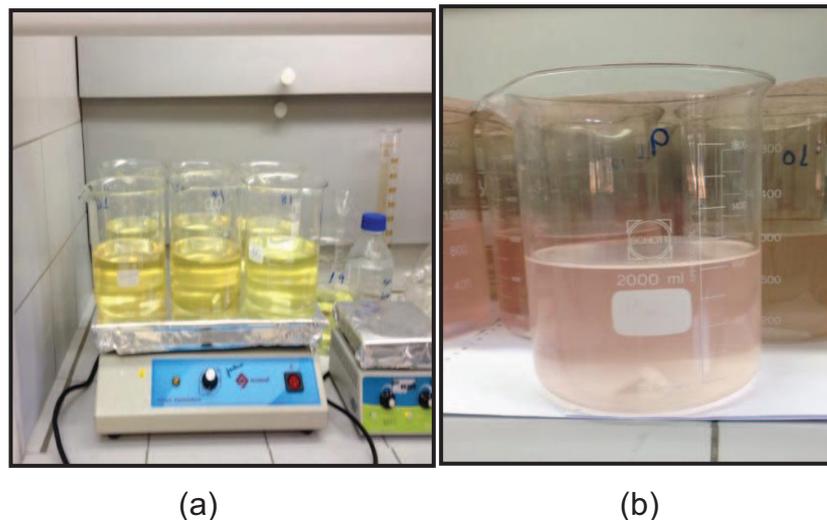


FIGURA 22 - a) Amostras neutralizadas com NH_4OH ; b) Co-precipitação das amostras com $\text{Ba}(\text{Ra},\text{Pb})\text{SO}_4$.

No dia seguinte, o sobrenadante foi retirado com auxílio de uma bomba de vácuo e desprezado. O precipitado foi lavado e transferido com o auxílio de água ultrapura Milli-Q 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 2 etapas de purificação no precipitado para eliminar possíveis elementos interferentes presentes na amostra (FIG. 23).

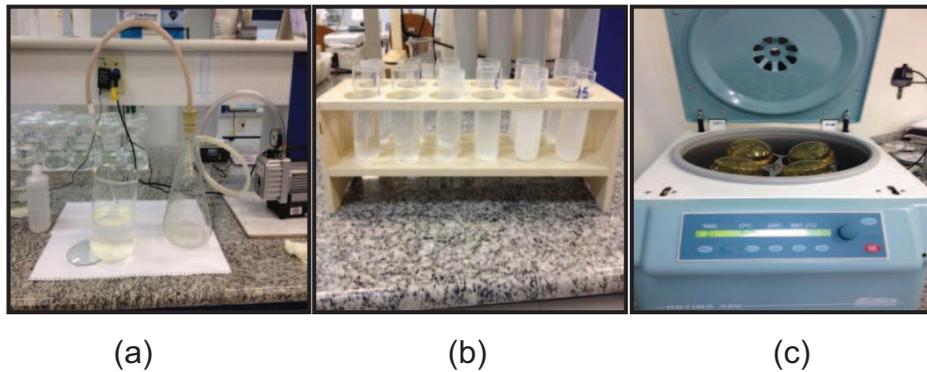


FIGURA 23 - a) Sistema de sucção a vácuo para retirada do sobrenadante; b) Precipitado transferido para os tubos de centrifuga; c) Etapa de centrifugação.

No precipitado obtido adicionou-se 2,0 g de NTA (ácido nitrilotriacético) para que ocorresse a separação do ^{210}Pb dos demais radionuclídeos por complexação, 40 mL de água deionizada, 4 gotas do indicador vermelho de metila e 5 mL de hidróxido de sódio 6M. As amostras foram levadas a chapa aquecedora a uma temperatura de 60°C por 30 minutos. Quando se obteve a dissolução total do precipitado adicionou-se 5 mL de sulfato de amônio (25 mg/ mL) e a faixa de pH 4,5 – 5,0 foi acertada com adição de ácido acético glacial. Após a co-precipitação, as amostras permaneceram novamente em repouso até o dia seguinte (FIG. 24).

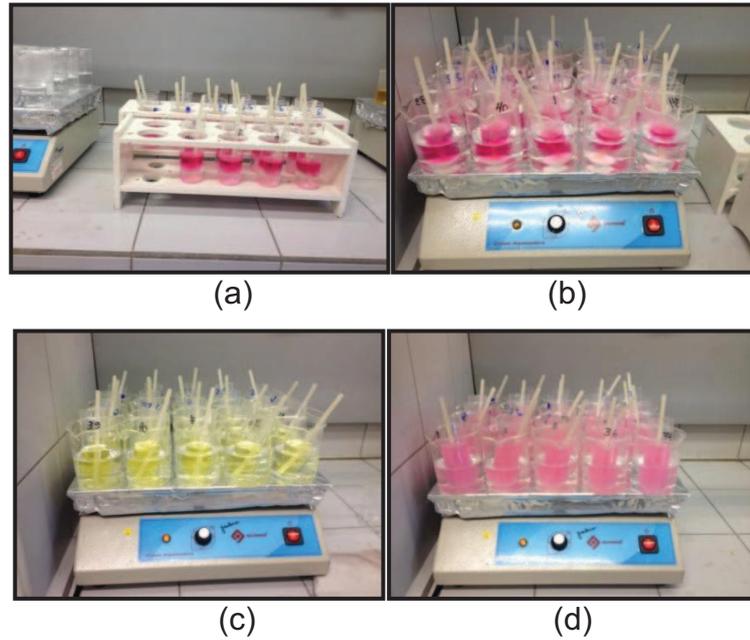


FIGURA 24 - a) Etapa de separação radioquímica com NTA; b) Amostras em banho-maria; c) Amostras após adição do hidróxido de sódio 6 M para dissolução do precipitado; d) Amostras com pH na faixa de 4,5 à 5,0.

Após o repouso de 24 horas, foi realizada a separação do sobrenadante e do precipitado. Nessa etapa as amostras passaram pelo processo de centrifugação a 2.000 rpm por 10 minutos (FIG. 23 c), em que o sobrenadante foi reservado para a determinação do ^{210}Pb . O precipitado foi lavado com 20 mL de acetato de amônio 40% para que se eliminasse o máximo de Pb presente. As amostras foram centrifugadas novamente, como na etapa anterior. Mais uma vez, o sobrenadante juntou-se com a alíquota inicial reservada para o ensaio de ^{210}Pb , enquanto o precipitado foi reservado para a determinação do ^{226}Ra e ^{228}Ra (FIG. 25).



(a)

(b)

FIGURA 25 - a) Sobrenadante reservado para determinação do ^{210}Pb ;
 b) Precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ reservado para determinação do ^{226}Ra e ^{228}Ra .

4.3.2. Purificação final e determinação do rendimento químico do ^{226}Ra e do ^{228}Ra

Ao precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ reservado adicionou-se 2g de EDTA (ácido etilenodiamino tetracético), 40 mL de água deionizada e 4 gotas do indicador vermelho de metila. As amostras foram levadas em banho-maria na chapa aquecedora por 30 minutos à temperatura de 60°C . Após atingirem esta temperatura, adicionou-se 2 mL de hidróxido de amônio, 5 mL de sulfato de amônio ($25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) e a faixa de pH 4,5 - 5,0 foi acertada com a adição de ácido acético glacial. Após essa etapa, as amostras ficaram de repouso até o dia seguinte. Assim, os isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra foram purificados e determinados por co-precipitação com sulfato de bário - $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ (FIG. 26).



(a)

(b)

FIGURA 26 - a) Adição de EDTA/ NH_4OH e demais reagentes ao precipitado; b) Precipitação final do $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$.

Após 24 horas de repouso as amostras com precipitado de Ba(Ra)SO₄ foram filtradas em sistema à vácuo, em papel de filtro Millipore AP20 004700 (FIG. 27).

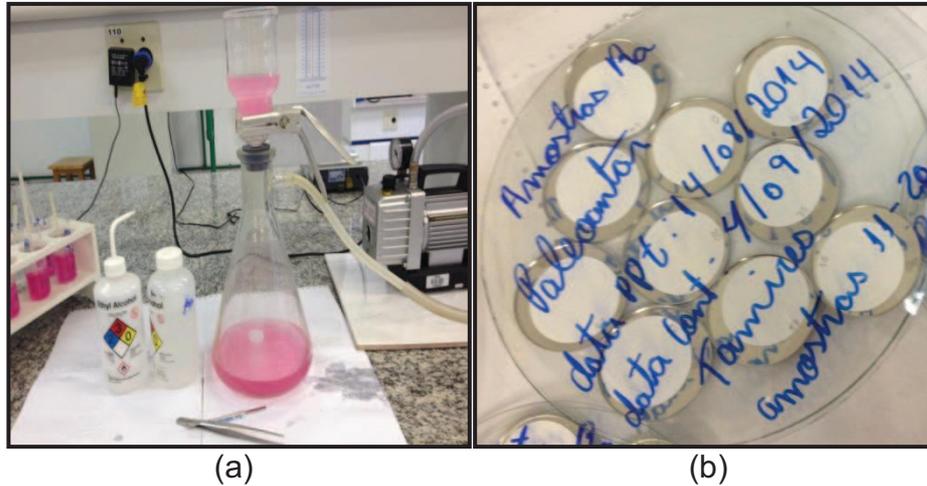


FIGURA 27 - a) Filtração do precipitado em sistema a vácuo; b) Precipitado de Ba(Ra)SO₄ em papel de filtro Millipore.

Pela pesagem do precipitado formado a partir da adição de uma solução de carregador de Ba²⁺ (20 mg/ amostra), determinou-se o rendimento químico gravimetricamente. O ²²⁶Ra e ²²⁸Ra foram medidos após 21 dias da precipitação em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, marca Berthold, modelo LB 770/2-5. Este intervalo de tempo foi suficiente para que ²²⁶Ra entrasse em equilíbrio com seus filhos e para que as contribuições dos outros isótopos de rádio emissores alfa, ²²³Ra e ²²⁴Ra, fossem nulas. Este intervalo de tempo foi também adequado para que se estabelecesse o equilíbrio ²²⁸Ra / ²²⁸Ac (Oliveira, 1993). Na determinação radioquímica dos isótopos de Ra, 100% do rendimento químico correspondem a uma massa final de 34,1 mg de Ba(Ra)SO₄.

4.3.3. Separação final e determinação do rendimento químico do ²¹⁰Pb

Após a separação do ²¹⁰Pb por complexação com NTA, deu-se continuidade ao processo. O sobrenadante reservado para determinação do ²¹⁰Pb foi levado em banho-maria à chapa aquecedora na temperatura de 60°C por

30 minutos, e adicionou-se 1 mL de Na_2S 1M. As amostras ficaram de repouso por 24 horas (FIG. 28).



FIGURA 28 - Precipitação do sobrenadante contendo ^{210}Pb com Na_2S .

Após o repouso, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm por 30 minutos, descartou-se o sobrenadante e o precipitado foi lavado com água deionizada. As amostras foram centrifugadas mais uma vez e o sobrenadante descartado, restando somente o precipitado de PbS . Em seguida, as amostras foram levadas em banho-maria na chapa aquecedora, e foram adicionadas gotas de HNO_3 , para que ocorresse a oxidação do sulfeto a enxofre. Após essa etapa as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo, para remoção do enxofre formado (FIG. 29).

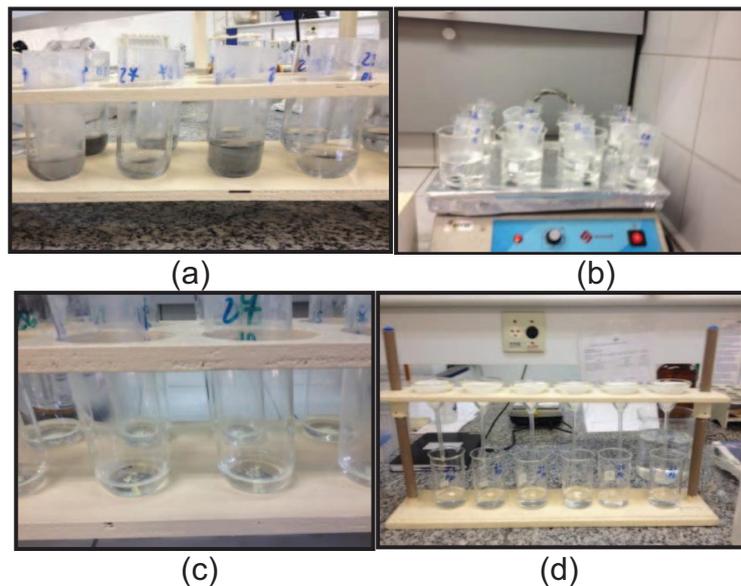


FIGURA 29 - a) Precipitado de PbS lavado com água deionizada; b) Amostras em banho-maria para oxidação do sulfeto a enxofre; c) Precipitado após a oxidação; d) Filtração das amostras.

Após a filtração das amostras, as soluções obtidas foram completadas com água purificada Milli-Q e diluídas a 200 mL. Em seguida, acertou-se o pH na faixa de 4,5 – 5,0 com adição de acetato de amônio 40%. As amostras foram levadas em banho-maria na chapa aquecedora, obtendo-se a precipitação final com a adição de 2,5 mL de Na_2CrO_4 30%, formando-se o PbCrO_4 . As amostras ficaram de repouso por 24 horas (FIG. 30).

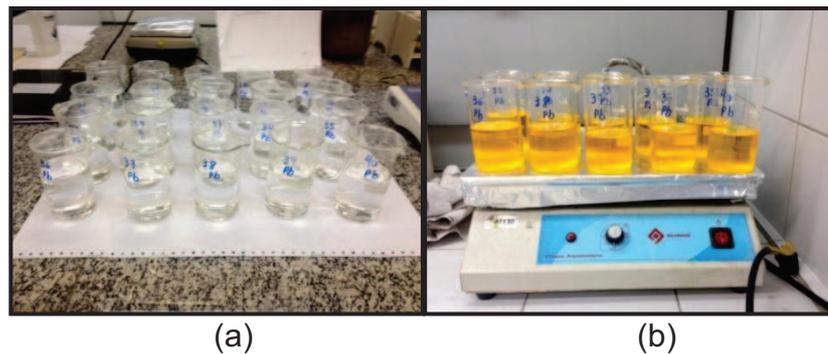


FIGURA 30 - a) Amostras com pH na faixa de 4,5 -5,0; b) Precipitação com Na_2CrO_4 30%, para formação do precipitado de PbCrO_4 .

No dia seguinte, as amostras com precipitado de PbCrO_4 foram filtradas em sistema a vácuo em papel de filtro Millipore AP20 004700. (FIG. 31).

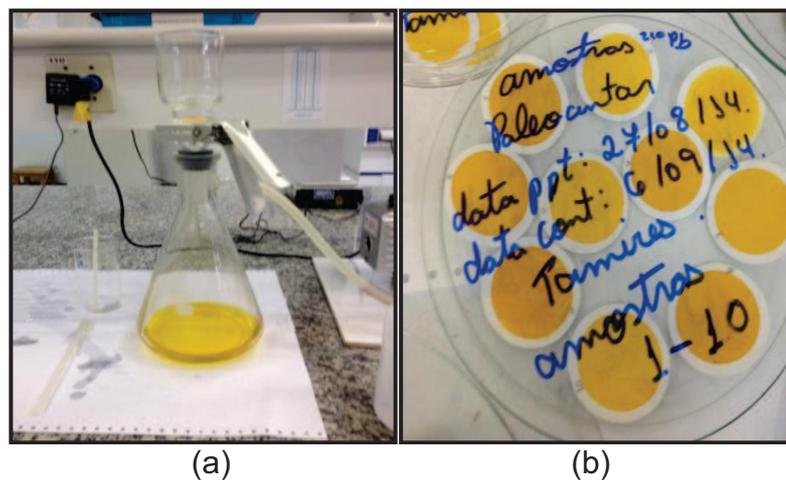


FIGURA 31 - a) Filtração em sistema a vácuo; b) Precipitado de PbCrO_4 em papel filtro em fibra de vidro Millipore.

O rendimento químico foi determinado gravimetricamente, pesando-se a massa do precipitado de PbCrO_4 formado a partir da adição de uma solução de

carregador de Pb^{2+} (20mg/amostra). Após 10 dias da precipitação, mediu-se a atividade beta total de seu produto de decaimento ^{210}Bi em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo por cerca de 200 minutos (Moreira, 1993). Na separação radioquímica do Pb, 100% do rendimento químico correspondem a massa de 31,4 mg de $PbCrO_4$.

4.4. Estimativa das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de sedimentos

Concluídas as medidas do precipitado de $Ba(Ra)SO_4$ e $PbCrO_4$, foram realizados os cálculos para determinação da concentração de atividade (Bq/g) de todos os radionuclídeos de interesse. Para os cálculos das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , foi necessário determinar-se o limite inferior de detecção para estes radionuclídeos, as eficiências alfa total e beta total para o ^{226}Ra , eficiências beta total para o ^{228}Ra e para o ^{210}Pb e por final a radiação de fundo (background – bg) do sistema detector na geometria de contagem das amostras (Oliveira, 1993; Moreira, 1993).

4.4.1. Determinação do limite inferior de detecção para as medidas alfa total e beta total do ^{226}Ra e beta total do ^{228}Ra

O limite inferior de detecção (LID) para os isótopos de Ra apresenta uma confiabilidade de 95% e pode ser calculado utilizando-se a seguinte expressão (Currie, 1968):

$$LID = \frac{4,66 \times \sqrt{C_b}}{t \times EF \times R_q \times M} \quad (6)$$

LID: limite inferior de detecção (mBq/g);

EF: eficiência de contagem (cps/dps);

M: massa da amostra (g);

R_q : Rendimento químico (g);

C_b : Contagem de um branco do processo;

t: tempo de medida (s);

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

4.4.1.1. Determinação do limite inferior de detecção para as medidas beta total do ^{210}Pb

O limite inferior de detecção (LID) (Currie, 1968) para o ^{210}Pb apresenta uma confiabilidade de 95% e pode ser calculado utilizando-se a seguinte expressão:

$$LID = \frac{4,66 \times \sigma_{cb}}{t \times R_q \times E \times M} \quad (7)$$

LID: limite inferior de detecção (mBq/g);

4,66: valor tabelado que corresponde a um risco pré-selecionado de que existe um certo nível de atividade na amostra quando na realidade não existe e de que não existe atividade presente na amostra quando na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%;

σ_{cb} : desvio padrão da contagem da amostra do branco no processo;

t: tempo de contagem (s);

R_q : rendimento químico (%);

E: eficiência do sistema de contagem (cps/dps);

M: massa da amostra (g).

4.4.2. Valores dos limites inferiores de detecção para o ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb

Os valores do limite inferior de detecção (LID) obtidos por esta metodologia para os radionuclídeos de interesse são apresentado na TAB.2.

TABELA 2- Valores dos limites inferiores de detecção utilizados para os cálculos.

^{226}Ra (mBq/g)	^{228}Ra (mBq/g)	^{210}Pb (mBq/g)
2,2	3,7	4,9

4.4.3. Cálculo das eficiências dos detectores

As eficiências de contagem dos detectores foi realizada com adição de soluções de referência contendo atividades conhecidas de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb . Para a determinação da eficiência de contagem alfa total do detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, utilizaram-se 5 fontes ^{241}Am eletrodepositadas. Todos os padrões certificados foram fornecidos pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN-RJ).

Para a obtenção dos precipitados com atividades conhecidas de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , alíquotas das soluções de referência foram processadas de acordo com o procedimento radioquímico sequencial. Os precipitados obtidos foram medidos por 5 ciclos em cada detector. Para a determinação da eficiência de contagem alfa total do ^{226}Ra e contagem beta total para o ^{228}Ra , as amostras foram medidas 21 dias após a precipitação do $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$. Na contagem beta total do ^{228}Ra , foi colocada uma folha de papel de filtro Whatman 50 sobre o precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ para que fossem medidas apenas as partículas beta emitidas pelo ^{228}Ac . Para a contagem beta total do ^{210}Pb , as amostras foram medidas 10 dias após a precipitação do PbCrO_4 . Nos precipitados de Pb foram coladas folhas de papel contact, para evitar a contaminação do detector.

O mesmo procedimento foi realizado nas amostras de sedimentos estudadas.

4.4.3.1. Cálculo da eficiência alfa total do detector proporcional para a medida do ^{226}Ra

A calibração do detector proporcional de fluxo gasoso foi feita utilizando-se um padrão de referência de ^{241}Am ($t_{1/2} = 432,6$ anos) eletrodepositado em um disco de níquel, com atividades aproximadas de 18,5 Bq. Foram preparados 3 padrões de ^{241}Am eletrodepositados com valores de atividades próximos: $P_{1(^{241}\text{Am})}$ (11, 86 \pm 0,38 Bq), $P_{2(^{241}\text{Am})}$ (8,21 \pm 0,31 Bq), $P_{3(^{241}\text{Am})}$ (15,59 \pm 0,50 Bq). Os padrões foram medidos em cada detector durante 100 minutos para se obter as contagens alfa na voltagem de operação de 1.075 V. A partir destes resultados, determinou-se a eficiência alfa total média do ^{226}Ra para cada detector. Foram realizadas um total de 30 medidas.

A eficiência alfa total dos detectores para contagem do ^{226}Ra foi determinada pela equação:

$$E_{\alpha}^{226}\text{Ra} = \frac{C_{\alpha p} - C_{\alpha b g}}{A_{241\text{Am}} \times 60 \times R_q} \quad (8)$$

$E_{\alpha}^{226}\text{Ra}$: Eficiência de contagem alfa total para o ^{226}Ra (cps/dps);

$C_{\alpha p}$: taxa de contagem alfa total do padrão de ^{241}Am (cpm);

$C_{\alpha b g}$: taxa de contagem alfa total da radiação de fundo (cpm);

$A_{\alpha^{241}\text{Am}}$: atividade da fonte de ^{241}Am (Bq);

R_q : Rendimento químico (%).

4.4.3.2. Cálculo da eficiência beta total do detector proporcional para a medida do ^{226}Ra

A eficiência beta dos detectores para a contagem do ^{226}Ra foi determinada pela equação:

$$E_{\beta}^{226\text{Ra}} = \frac{C_{\beta p} - C_{\beta bg}}{A_{226\text{Ra}} \times 60 \times R_q} \quad (9)$$

$E_{\beta}^{226\text{Ra}}$: Eficiência de contagem beta total para o ^{226}Ra (cps/dps);

$C_{\beta p}$: taxa de contagem alfa total do padrão de ^{226}Ra (cpm);

$C_{\beta bg}$: taxa de contagem alfa total da radiação de fundo (cpm);

$A_{\beta 226\text{Ra}}$: atividade do padrão de ^{226}Ra (Bq);

R_q : Rendimento químico (%).

4.4.3.3. Cálculo da eficiência beta total do detector proporcional para a medida do ^{228}Ra

A eficiência beta total dos detectores para a medida do ^{228}Ra foi determinada pela seguinte equação:

$$E_{\beta}^{228\text{Ra}} = \frac{C_{\beta p} - C_{\beta bg}}{A_{228\text{Ra}} \times 60 \times R_q} \quad (10)$$

$E_{\beta}^{228\text{Ra}}$: Eficiência de contagem beta total para o ^{228}Ra (cps/dps);

$C_{\beta p}$: taxa de contagem beta total do padrão de ^{228}Ra (cpm);

$C_{\beta bg}$: taxa de contagem beta total da radiação de fundo (cpm);

$A_{\beta 228\text{Ra}}$: atividade do padrão de ^{228}Ra (Bq);

R_q : Rendimento químico (%).

4.4.3.4. Cálculo da eficiência beta total do detector proporcional para a medida do ^{210}Pb

A eficiência beta total dos detectores para a medida do ^{210}Pb foi determinada pela equação:

$$E_{\beta}^{210\text{Pb}} = \frac{C_{\beta p} - C_{\beta bg}}{A_p \times R_q \times (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (11)$$

E_{β}^{210Pb} : Eficiência de contagem beta total para o ^{210}Pb (cps/dps);

$C_{\beta p}$: Taxa de contagem beta total do padrão de ^{210}Pb (cpm);

$C_{\beta bg}$: Taxa de contagem beta total da radiação de fundo (cps);

$A_{\beta p}$: Atividade do padrão de ^{210}Pb (Bq);

R_q : Rendimento químico (%);

λ : Constante de desintegração do ^{210}Bi ($0,183 d^{-1}$);

t: tempo decorrido entre a precipitação do $PbCrO_4$ e a contagem (dias).

4.4.4. Valores das eficiências dos detectores

As eficiências alfa total para a medida do ^{226}Ra no detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo apresentaram valores em torno de 30%, enquanto que sua eficiência beta total corresponde à valores aproximados de 70%. O ^{228}Ra apresentou valores da eficiência beta total em torno dos 40%. As eficiências beta total para determinação do ^{210}Pb foram cerca de 30%. Estes parâmetros são apresentados na TAB.3.

TABELA 3 - Valores das eficiências dos detectores

D	$E_{\alpha}^{226}Ra$ (cps/dps)	$E_{\beta}^{226}Ra$ (cps/dps)	$E_{\beta}^{228}Ra$ (cps/dps)	$E_{\beta}^{210}Pb$ (cps/dps)
1	0,2658	0,6935	0,4100	0,2724
2	0,2796	0,7065	0,4199	0,2560
3	0,2833	0,7054	0,4251	0,2546
4	0,2701	0,7022	0,4252	0,2626
5	0,2701	0,6987	0,4138	0,2685
6	0,2796	0,7015	0,4184	0,2500
7	0,2854	0,7045	0,4391	0,2445
8	0,2902	0,7044	0,4446	0,2450
9	0,2897	0,7089	0,4337	0,2580
10	0,2782	0,6942	0,4219	0,2527

Legenda – D: detector; E_{α} : eficiência alfa; E_{β} : eficiência beta.

4.4.5. Determinação da radiação de fundo para o ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb

A radiação de fundo alfa e beta total para a medida de ^{226}Ra e de ^{228}Ra foi medida na geometria de contagem plaquetas de aço inox vazias (2 polegadas). A radiação de fundo do detector para ^{210}Pb foi obtida utilizando-se as

plaquetas de aço inoxidável com um papel de filtro Milipore recoberto com “papel contact” recoberta por uma película de Myler. Para determinação da radiação de fundo das medidas alfa e beta total para o ^{226}Ra e ^{228}Ra utilizou-se as medidas do branco do processo.

4.4.6. Cálculo da concentração da atividade do ^{226}Ra presente nas amostras

A concentração de atividade de ^{226}Ra presente nas amostras dos sedimentos analisados foi determinada utilizando-se a seguinte equação:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{\text{Rn}-\text{Bg}}{60.\text{RQ}.\text{EF}\alpha.\text{fabs}.[1+k(1-e^{-\lambda t})]}.Q \quad (12)$$

Onde:

A (^{226}Ra): atividade de ^{226}Ra (mBq/g);

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

Bg: radiação de fundo alfa total (cpm);

RQ: rendimento químico (%);

EF α : eficiência de contagem alfa total, calculada pelo ^{241}Am (cps/dps);

Q: quantidade de amostra (g);

fabs: coeficiente de auto-absorção do ^{226}Ra no precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$;

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

t: tempo desde a precipitação até a contagem (d);

k: constante que leva em conta a diferença entre os coeficientes de auto-absorção das partículas alfa ^{226}Ra (4,8 Mev), ^{222}Rn (5,5 Mev), ^{218}Po (6,0 Mev) e ^{214}Po (7,7 Mev), que são emitidas no decaimento ^{226}Ra . Temos então:

$$K = \frac{\text{fabs}(^{222}\text{Rn})+\text{fabs}(^{218}\text{Po})+\text{fabs}(^{214}\text{Po})}{\text{fabs}(^{226}\text{Ra})} \quad (13)$$

4.4.7. Cálculo da concentração da atividade do ^{228}Ra presente nas amostras

A concentração de atividade de ^{228}Ra presente nas amostras dos sedimentos analisados foi determinada utilizando-se a seguinte equação:

$$A(^{228}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{60 \cdot R_Q \cdot \text{EF}\beta(^{228}\text{Ra}) \cdot Q} - \frac{\text{EF}\beta(^{226}\text{Ra}) \cdot A(^{226}\text{Ra})}{\text{EF}\beta(^{228}\text{Ra})} \quad (14)$$

Onde:

$A^{228}\text{Ra}$: atividade do ^{228}Ra (mBq/g);

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

B_g : taxa de radiação de fundo beta total (cpm);

R_Q : rendimento químico (%);

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

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

$A(^{226}\text{Ra})$: atividade calculada para o ^{226}Ra (Bq/g);

Q : quantidade de amostra (g).

4.4.8. Cálculo da concentração da atividade do ^{210}Pb presente nas amostras

A concentração de atividade de ^{210}Pb presente nas amostras dos sedimentos analisados foi determinada utilizando-se a seguinte equação:

$$A(^{210}\text{Pb}) = \frac{R_n - B_g}{60 \times R_Q \times \text{EF}\beta \times Q \times (1 - e^{-\lambda t})} \quad (15)$$

$A(^{210}\text{Pb})$: concentração de ^{210}Pb (Bq/g);

R_n : taxa de contagem beta total da amostra (cpm);

B_g : taxa de contagem da radiação de fundo beta total (cpm);

60: fator de conversão (dps^{-1});

R_Q : rendimento químico(%);

E_{β} : eficiência de contagem beta total para o ^{210}Pb (cps dps⁻¹);
Q: quantidade da amostra (g);
 λ ^{210}Bi : 0,183 (dps⁻¹);
t: tempo desde a precipitação até a contagem (d).

4.5. Método da contagem alfa e beta total em detector proporcional

Para a quantificação isotópica do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb utilizou-se as contagens alfa e beta dos precipitados de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ e PbCrO_4 obtidas no detector Berthold, modelo LB 770/2-5 (FIG.32). A metodologia apresentou boa sensibilidade para a determinação dos radionuclídeos de interesse em uma alíquota muito pequena de sedimento marinho (1g), nas quais os mesmos estão presentes em sua grande maioria em concentrações baixas ou como traços. A metodologia apresenta como ponto positivo a baixa radiação de fundo, conseguindo-se assim um limite inferior de detecção mais baixo de que o obtido por outras técnicas, como por exemplo, na espectrometria gama.

O princípio de funcionamento de um detector proporcional de fluxo-gasoso se dá pela multiplicação dos pares de íons, devido à interação das partículas alfa e beta com o gás Argônio-Metano (mistura P10). Essas contagens alfa total e beta são transmitidas para um computador que está conectado ao detector com a utilização do programa UMS. No final obtêm-se as contagens alfa e beta total. O modelo utilizado neste trabalho possui 8 detectores com geometria circular (2 polegadas). Cada detector opera com contagens proporcionais (Oliveira, 1993; Moreira, 1993).



FIGURA 32 - Contador proporcional de fluxo gasoso, Berthold, modelo LB 770/2-5.

4.6. Validação da metodologia

Para validação da metodologia aplicada a matriz de sedimentos marinhos (Oliveira, 1993; Moreira, 1993) utilizou-se o material de referência da International Atomic Energy Agency (IAEA). Para validação, utilizamos um total de 16 medidas.

De acordo com as EQ. 12, 14 e 15, foram determinados os valores das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb . Com o valor médio (\bar{A}) obtido do conjunto de resultados, determinou-se os valores de desvio padrão relativo (σ_R), e o erro relativo (E_R).

4.6.1. Material de referência IAEA-315 (Radionuclides in Marine Sediments)

Este material de referência foi empregado para validação das medidas de radionuclídeos naturais presentes em amostras de sedimentos marinhos. Para tanto, foram utilizados os valores certificados de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb no padrão IAEA-315.

Os valores das concentrações de atividade do material de referência IAEA-315 são mostrados na TAB.4.

TABELA 4 - Valores recomendados e intervalo de confiança das concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb presentes no material de referência IAEA-315.

Radionuclídeos	Valores recomendados (Bq/kg)	Intervalo de confiança (95%) (Bq/kg)
^{226}Ra	13,8	13,0 – 14,6
^{228}Ra	26,7	25,3 – 28,0
^{210}Pb	30,1	26,0 – 33,7

Fonte - IAEA-315, 2000.

Cerca de 8 alíquotas do IAEA-315 foram ensaiadas. O rendimento químico gravimétrico obtido para o Ra variou de 85 a 96%, enquanto que para o Pb variou de 62 a 94% . As concentrações de atividade de ^{226}Ra no material de referência variaram de 13,9 a 16,9 (mBq/g), enquanto que o ^{228}Ra variou de 22,6 a 29,7 (mBq/g). Os valores das concentrações de atividade do ^{210}Pb variaram de 26,0 a 29,7 (mBq/g). A TAB. 5 a seguir apresenta os valores da média ($\bar{A} - 315$) da concentração de atividade do conjunto de dados do material IAEA-315, valores de desvio padrão relativo (σ_R), e o erro relativo (E_R).

TABELA 5 - Medida da média de atividade do Material de referência IAEA-315.

Radionuclídeo	$\bar{A} - 315$ (mBq/g)	$\sigma_R\%$	$E_R\%$
^{226}Ra	14,3±1,4	9,6	10,3
^{228}Ra	26,4±2,2	8,2	4,4
^{210}Pb	29,8±1,3	5,0	2,9

A média dos valores obtidos estiveram dentro do intervalo de confiança estabelecido pela IAEA.

4.6.2. Material de referência IAEA-385 (Natural and artificial radionuclides in sediment from the Irish Sea)

O material de referência IAEA-385 também foi empregado na validação de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em amostras de sedimentos marinhos. Com este propósito foram utilizados para validação da metodologia os valores certificados de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb no padrão.

Os valores médios recomendados para o padrão IAEA-385 de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , assim como os respectivos intervalos de confiança são apresentados na TAB.6.

TABELA 6 - Valores recomendados, informativos (*) e intervalo de confiança das concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb presentes no material de referência IAEA-385

Radionuclídeos	Valores recomendados (Bq/kg)	Intervalo de confiança 95%(Bq/kg)
^{226}Ra	21,9	21,6 - 22,4
^{228}Ra	32,0	31,3 - 32,5
^{210}Pb (*)	32,9	31,2 - 35,3

Fonte - IAEA-385, 2013.

De um total de 8 amostras ensaiadas do padrão IAEA-385, o rendimento químico gravimétrico variou de 85 a 95% para os isótopos de Ra, enquanto que para o Pb o rendimento químico gravimétrico variou de 66 a 97%. As concentrações de atividade do ^{226}Ra obtidas variaram de 21,8 a 26,5 (mBq/g), enquanto que as de ^{228}Ra oscilaram de 28,9 a 36,2 (mBq/g). O ^{210}Pb apresentou valores de 31,4 a 33,9 (mBq/g). A TAB. 7 apresenta os valores da média (\bar{A} - 385) da concentração de atividade do conjunto de dados do material IAEA-385, valores de desvio padrão relativo (σ_R) e o erro relativo ($E_R\%$).

TABELA 7 - Medida da média de atividades no Material de Referência IAEA- 385.

Radionuclídeo	($\bar{A} - 385$)	$\sigma_R\%$	$E_R\%$
	(mBq/g)		
²²⁶ Ra	22,3±2,0	9,1	3,4
²²⁸ Ra	32±3,6	11,4	2,4
²¹⁰ Pb	33,1±1	2,8	6,0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O testemunho 1B (248 cm) foi coletado durante a Operação Antártica-XXXI(2013), proveniente da Baía do Almirantado-Antártica. Essa coluna sedimentar foi sub-amostrada em fatias a cada 2 cm, obtendo-se um total de 118 amostras. Nestas frações, foram determinadas as concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$, além das razões $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$. O rendimento químico do Ra variou de 73 a 97% enquanto que o do Pb foi de 61 a 94%. Algumas amostras foram analisadas em duplicata e foi utilizada a média aritmética desses resultados para a elaboração dos gráficos (TAB.8).

5.1. Avaliação da concentração de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$.

As concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ determinadas no testemunho sedimentar coletado na Baía do Almirantado - Antártica são apresentadas na TAB.8. Nesta tabela observa-se que as concentrações de atividade do ^{226}Ra variaram de 11 ± 1 (mBq/g) a 54 ± 5 (mBq/g). As concentrações de atividade do ^{228}Ra se apresentaram no intervalo de $48 \pm 4,0$ (mBq/g) a 155 ± 13 (mBq/g). As atividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ variaram de $8,1 \pm 0,4$ (mBq/g) a 458 ± 23 (mBq/g), enquanto as atividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ variaram no intervalo de $4,0 \pm 1,0$ (mBq/g) a 434 ± 65 (mBq/g).

TABELA 8 - Concentrações de atividade de ^{226}Ra (mBq/g), ^{228}Ra (mBq/g), $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g), $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (mBq/g), razões $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}/^{228}\text{Ra}$ determinadas no perfil de sedimento coletado na Baía do Almirantado, projeto "Identificação do registro sedimentar de mudanças abruptas no clima na Antártica ao longo do Quaternário Superior: Pulsos de Degelo" – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, que integra o Programa Antártico Brasileiro - PROANTAR.

Amostra (cm)	Prof. (cm)	^{226}Ra (mBq/g)	^{228}Ra (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (mBq/g)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$
0-4 A	0	28±3	65±5	303±15	275±18	2,3	10,8
0-4 B	0	19±2	75±6	327±16	308±18	3,9	17,2
0-4 M	0	24±2	70±6	315±16	292±18	3,1	14,0
4-6	4	24±2	95±8	458±23	434±25	3,9	19,1
6-8	6	19±2	10±8	306±15	287±17	5,5	16,5
8-10 A	8	27±3	88±7	201±10	174±13	3,3	7,5
8-10 B	8	18±2	85±7	270±13	252±15	4,8	15,2
8-10 M	8	22±2	87±7	235±12	213±14	4,1	11,4
10-12	10	21±2	82±7	194±10	173±12	4,0	9,5
12-14	12	19±2	87±7	192±10	173±11	4,6	10,2
14-16	14	17±2	100±8	209±10	192±12	5,8	12,3
16-18	16	22±2	89±7	129±6	107±8	4,1	5,9
18-20 A	18	19±2	85±7	165±8	146±10	4,4	8,5
18-20 B	18	18±2	78±7	137±7	119±9	4,3	7,5
18-20 M	18	19±2	82±7	151±7	132±9	4,3	8,0
20-22	20	21±2	78±6	88±4	68±6	3,8	4,3
22-24	22	54±5	66±5	138±7	85±12	1,2	2,6
24-26	24	20±2	69±6	88±4	68±6	3,4	4,3
26-28	26	21±2	83±7	86±4	65±6	4,0	4,1
28-30 A	28	27±3	68±6	106±5	79±8	2,5	4,0
28-30 B	28	21±2	87±7	97±5	77±7	4,2	4,7
28-30 M	28	24±2	77±6	101±5	78±7	3,4	4,3
30-32	30	16±2	84±7	161±8	145±10	5,1	9,9
32-34	32	34±3	73±6	102±5	68±8	2,0	3,0

CONTINUAÇÃO TABELA 8

Amostra (cm)	Prof. (cm)	^{226}Ra (mBq/g)	^{228}Ra (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (mBq/g)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$
34-38	34	20±2	111±9	22±1	<LID	5,6	1,1
38-40 A	38	17±2	74±6	82±4	65±6	4,4	4,8
38-40 B	38	21±2	89±7	35±2	15±4	4,3	1,7
38-40 M	38	19±2	82±7	58±3	40±5	4,4	3,3
40-42	40	22±2	69±6	67±3	45±5	3,2	3,1
42-44	42	20±2	73±6	27±1	7±3	3,7	1,4
44-46	44	20±2	83±7	50±2	30±4	4,1	2,5
46-48	46	27±3	53±4	71±4	44±6	2,0	2,6
48-50 A	48	30±3	48±4	48±2	18±5	1,6	1,6
48-50 B	48	23±2	76±6	41±2	17±4	3,3	1,8
48-50 M	48	27±3	62±5	44±2	18±5	2,5	1,7
50-52	50	26±3	53±4	47±2	21±5	2,1	1,8
52-54	52	14±1	61±5	22±1	7±2	4,3	1,5
54-56	54	20±2	79±7	17±1	ND	4,0	0,8
56-58	56	15±2	98±8	31±2	16±3	6,5	2,0
58-60 A	58	20±2	71±6	52±3	33±5	3,6	2,7
58-60 B	58	24±2	74±6	28±1	<LID	3,1	1,2
58-60 M	58	22±2	73±6	40±2	<LID	3,4	1,9
60-62	60	18±2	74±6	22±1	<LID	4,1	1,2
62-64	62	22±2	76±6	47±2	24±4	3,4	2,1
66-68	66	25±2	61±5	37±2	13±4	2,5	1,5
68-70 A	68	22±2	66±5	33±2	11±4	3,1	1,5
68-70 B	68	22±2	62±5	35±2	13±4	2,8	1,6
68-70 M	68	23±2	64±5	34±2	12±4	2,9	1,6
70-72	70	26±2	92±8	<LID	ND	3,6	0,2

CONTINUAÇÃO TABELA 8

Amostra (cm)	Prof. (cm)	^{226}Ra (mBq/g)	^{228}Ra (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (mBq/g)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$
72-74	72	23±2	62±5	8±1	ND	2,7	0,4
74-76	74	22±2	83±7	31±2	10±4	3,9	1,4
76-78	76	18±2	79±7	72±4	54±5	4,3	3,9
78-80	78	28±3	65±5	32±2	<LID	2,4	1,1
80-82	80	26±3	71±6	27±1	<LID	2,8	1,1
82-84	82	23±2	89±7	21±1	ND	3,9	0,9
86-88	86	23±2	85±7	22±1	ND	3,7	0,9
88-90	88	28±3	105±9	<LID	ND	3,8	ND
90-92	90	16±3	86±7	42±2	26±4	5,3	2,6
92-94	92	17±2	87±7	20±1	<LID	5,1	1,1
94-96	94	15±1	104±9	15±1	<LID	7,0	1,0
96-98	96	15±1	103±8	26±1	12±3	6,9	1,8
98-100	98	22±2	89±7	<LID	ND	4,1	ND
100-102	100	24±2	73±6	<LID	ND	3,1	ND
102-104	102	24±2	65±5	<LID	ND	2,8	ND
104-106	104	25±2	76±6	<LID	ND	3,0	ND
106-108	106	25±2	73±6	<LID	ND	2,9	0,1
110-112	110	25±2	70±6	27±1	<LID	2,8	1,1
112-114	112	23±2	74±6	8±1	ND	3,2	0,3
114-116	114	30±3	79±7	16±1	ND	2,6	0,5
116-118	116	21±2	61±5	18±1	ND	2,9	0,9
118-120	118	24±2	64±5	20±1	ND	2,7	0,8
120-122	120	25±2	64±5	8±1	ND	2,6	0,3
122-124	122	17±2	72±6	60±3	44±5	4,3	3,6
126-128	126	22±2	90±7	28±1	6±4	4,1	1,3

CONTINUAÇÃO TABELA 8

Amostra (cm)	Prof. (cm)	^{226}Ra (mBq/g)	^{228}Ra (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (mBq/g)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$
128-130	128	20±2	68±6	32±2	12±4	3,4	1,6
130-132	130	22±2	92±8	35±2	14±4	4,3	1,6
132-134	132	24±2	87±7	31±2	7±4	3,6	1,3
134-136	134	48±5	87±7	68±3	21±8	1,8	1,4
136-138	136	29±3	87±7	33±2	<LID	3,0	1,1
138-140	138	20±2	74±6	63±3	43±5	3,6	3,1
140-142	140	24±2	67±6	30±2	6±4	2,8	1,3
142-144	142	26±3	86±7	21±1	ND	3,4	0,8
144-146	144	23±2	80±7	19±1	ND	3,5	0,9
146-148	146	24±2	87±7	32±2	8±4	3,6	1,3
148-150	148	19±2	74±6	56±3	37±5	3,9	3,0
150-152	150	26±3	102±8	74±4	48±6	4,0	2,9
152-154	152	27±3	63±5	31±2	<LID	2,3	1,2
154-156	154	25±2	116±10	32±2	8±4	4,7	1,3
156-158	156	19±2	87±7	111±5	91±7	4,5	5,8
158-160	158	21±2	113±9	33±2	12±4	5,4	1,6
160-162	160	23±2	105±9	23±1	<LID	4,6	1,0
162-164	162	24±2	122±10	30±1	6±4	5,1	1,2
164-166	164	26±3	100±8	<LID	ND	3,8	ND
166-168	166	21±2	66±5	7±1	ND	3,1	0,3
168-170	168	47±5	118±10	17±1	ND	2,5	0,4
170-172	170	24±2	58±5	23±1	ND	2,5	1,0
172-174	172	21±2	119±10	106±5	85±7	5,8	5,2
174-176	174	13±1	87±7	54±3	41±4	6,6	4,1
176-178	176	15±1	73±6	113±6	98±7	5,1	7,8

CONTINUAÇÃO TABELA 8

Amostra (cm)	Prof. (cm)	^{226}Ra (mBq/g)	^{228}Ra (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (mBq/g)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$
178-180	178	11±1	79±7	52±3	41±4	7,1	4,7
180-182	180	14±1	79±6	62±3	49±4	5,7	4,5
182-184	182	20±2	80±7	59±3	39±5	4,0	2,9
184-186	184	21±2	96±8	70±4	49±6	4,5	3,3
186-188	186	20±2	78±6	75±4	55±6	3,9	3,7
188-190	188	20±2	68±6	91±5	71±6	3,5	4,6
190-192	190	19±2	93±8	74±4	56±5	5,2	4,0
192-194	192	17±2	90±7	113±6	96±7	5,2	6,6
194-196	194	11±1	62±5	49±2	38±4	5,5	4,4
196-198	196	16±2	110±9	53±3	37±4	7,1	3,4
198-200	198	18±2	86±7	55±3	37±4	4,9	3,1
200-202	200	18±2	100±8	37±2	19±4	5,6	2,1
202-204	202	17±2	72±6	59±3	42±5	4,4	3,6
204-206	204	21±2	103±8	47±2	25±4	4,8	2,2
206-208	206	15±2	80±7	41±2	26±4	5,3	2,7
208-210	208	17±2	92±8	53±3	36±4	5,5	3,2
210-212	210	20±2	93±8	48±2	28±4	4,7	2,4
212-214	212	15±1	97±8	24±1	10±3	6,5	1,6
214-216	214	19±2	109±9	27±1	10±3	5,9	1,5
216-218	216	18±2	110±9	76±4	57±6	5,9	4,1
218-220	218	16±2	77±6	69±3	53±5	4,9	4,3
220-222	220	11±1	69±6	62±3	51±4	6,2	5,5
222-224	222	16±2	106±9	54±3	38±4	6,7	3,4
224-226	224	20±2	155±13	35±2	15±4	7,8	1,7
226-228	226	17±2	152±12	P	P	9,1	ND

CONTINUAÇÃO TABELA 8

Amostra (cm)	Prof. (cm)	^{226}Ra (mBq/g)	^{228}Ra (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (mBq/g)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$
228-230	228	13±1	111±9	25±1	12±3	8,5	1,9
230-232	230	20±2	101±8	26±1	7±3	5,2	1,3
232-234	232	17±2	121±10	32±2	16±3	7,3	1,9
234-236	234	19±2	104±9	30±2	11±3	5,6	1,6
236-238	236	29±3	132±11	48±2	20±5	4,6	1,7
238-240	238	14±1	87±7	83±4	69±5	6,2	5,9
240-242	240	21±2	101±8	43±2	22±4	4,8	2,1
242-244	242	26±3	85±7	13±1	<LID	3,1	0,5
244-246	244	42±4	114±9	<LID	<LID	2,7	ND
246-248	246	24±2	66±5	11±1	<LID	2,7	0,5

Legenda :LID (limite inferiores de detecção); ^{226}Ra =2,2mBq/g, ^{228}Ra =3,7mBq/g e ^{210}Pb =4,9mBq/g; ND (não determinado); P (amostra perdida); A (duplicata); B (duplicata); M (média das duplicatas).

A partir dos resultados apresentados na TAB.8, foram construídos os perfis verticais da distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra (FIG.33), ^{228}Ra (FIG.34), $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (FIG.35) e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (FIG.36) em função da profundidade da coluna sedimentar estudada.

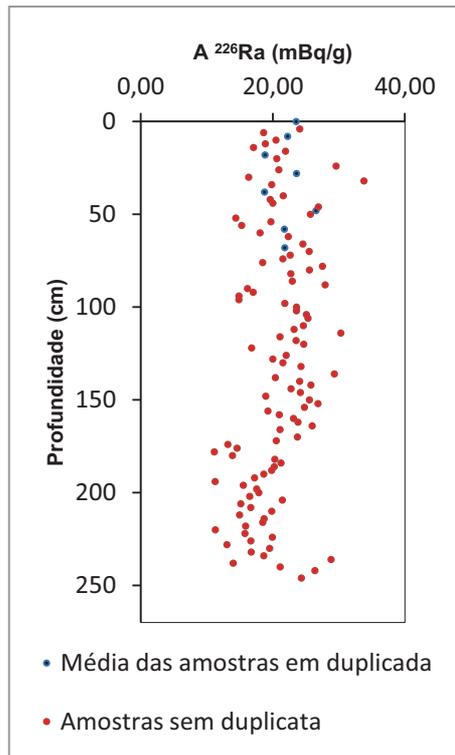


FIGURA 33 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.

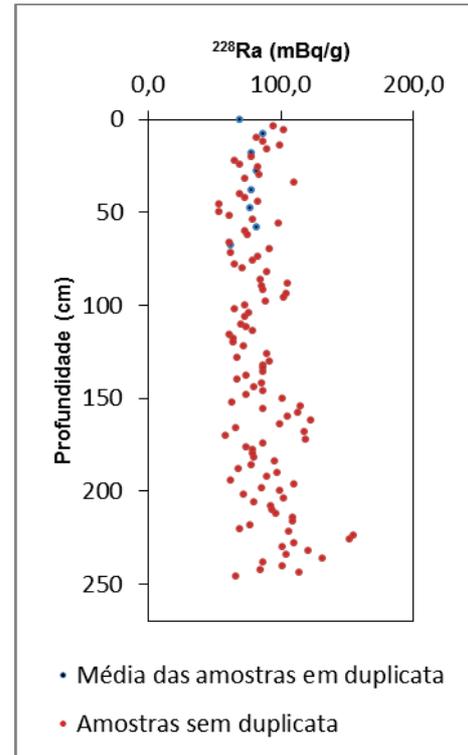


FIGURA 34 - Distribuição das concentrações de atividade de ^{228}Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.

Nas FIG. 33 e 34, evidencia-se que as distribuições de ^{226}Ra e ^{228}Ra são praticamente uniformes ao longo da coluna de sedimentos.

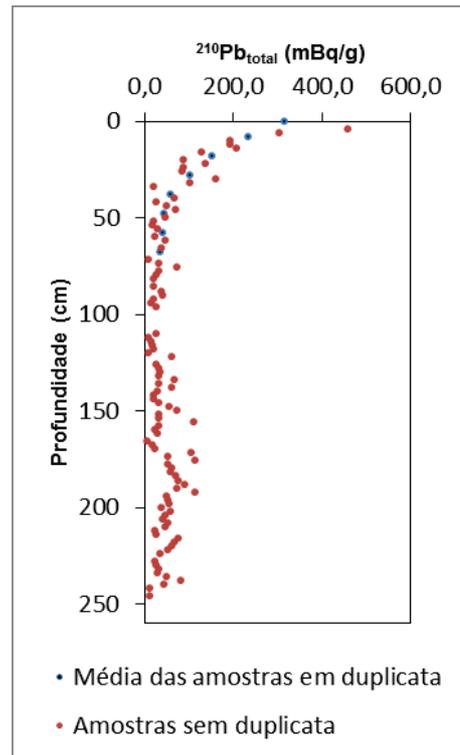


FIGURA 35 - Distribuição das concentrações de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.

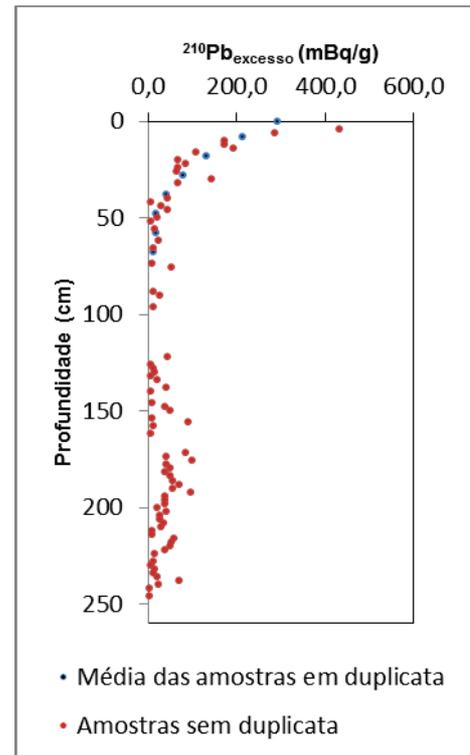


FIGURA 36 - Distribuição das concentrações de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.

Nas FIG. 35 e 36 verificamos uma concentração razoavelmente alta de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ no topo da coluna sedimentar, até próximo a profundidade de 78 cm, aonde observou-se experimentalmente que a partir deste ponto, as atividades de ^{210}Pb apresentam-se praticamente constantes, evidenciando assim que atingiu-se o equilíbrio secular. Próximo a profundidade de 100 cm há uma ausência de dados devido não ter sido possível obter as concentrações de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$, pois as contagens foram inferiores ao limite inferior de detecção (LID).

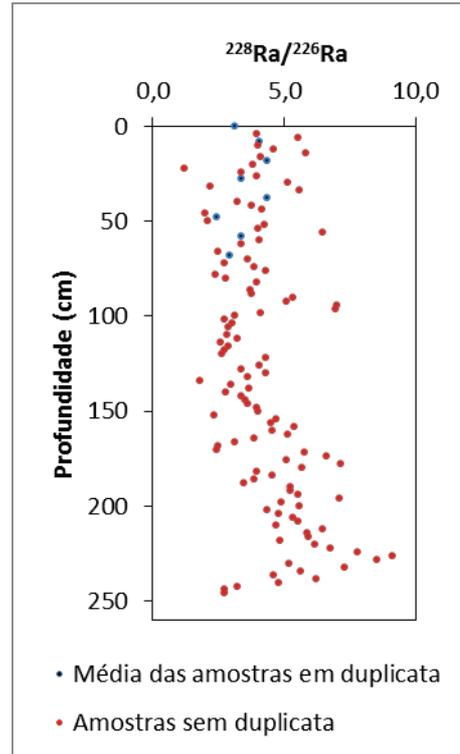


FIGURA 37 - Distribuição das concentrações de atividade de $^{226}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.

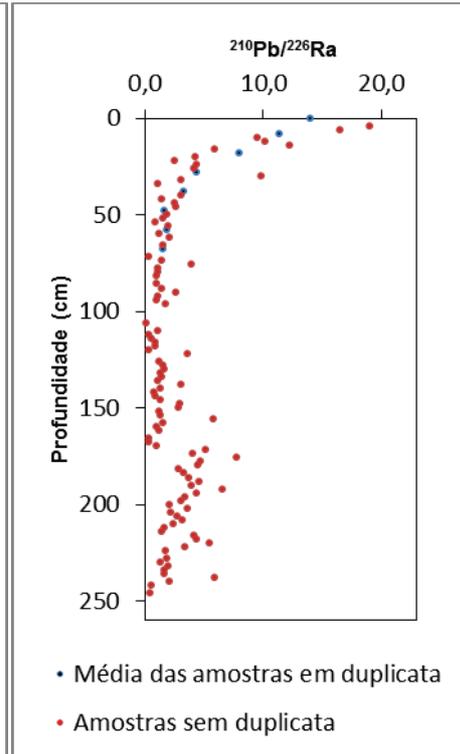


FIGURA 38 - Distribuição das concentrações de atividade de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.

Na FIG. 37 verifica-se uma distribuição da razão $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ praticamente constante ao longo da coluna sedimentar. Na FIG. 38 verifica-se uma concentração razoavelmente alta de ^{210}Pb em relação ao ^{226}Ra no topo da coluna até a proximidade da profundidade de 78 cm.

5.2. Cálculo da taxa de sedimentação pelo modelo CIC

A partir destes resultados em que se verificou maiores concentrações de atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ no topo da coluna sedimentar (FIG.39), construiu-se o gráfico de regressão linear $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em função da profundidade estimada de 78 cm, a fim de se obter os respectivos coeficientes angular da reta e coeficiente de correlação (FIG.40). O valor de 0,0527 foi determinado para o coeficiente angular da reta. Verifica-se que há uma forte correlação negativa do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ até a profundidade de 78 cm da coluna sedimentar estudada (FIG.40).

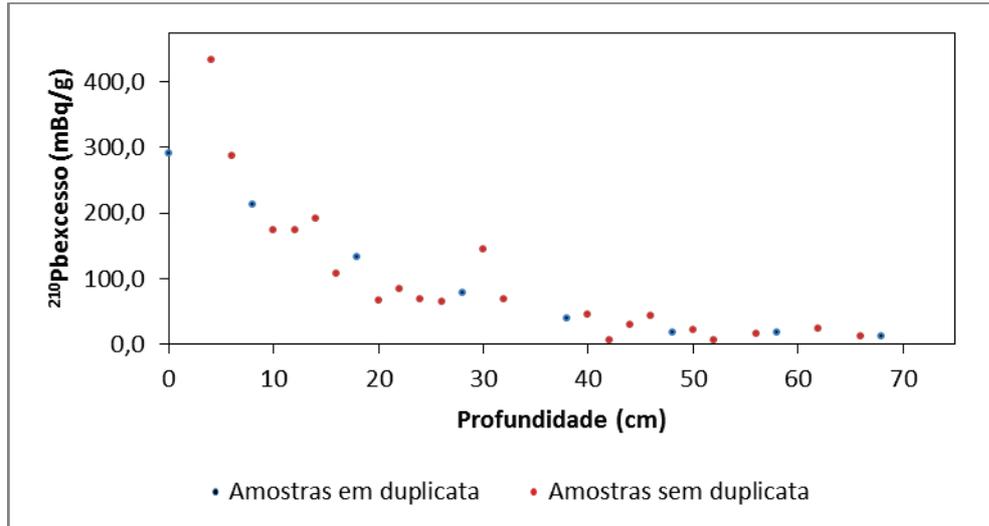


FIGURA 39 – Gráfico da curva exponencial do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ até a profundidade de 78 cm.

A curva exponencial do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$, até a profundidade de 78 cm apresentou concentração mínima de atividade no valor de $5,5 \pm 3,3$ mBq/g e concentração de atividade máxima de 434 ± 25 mBq/g.

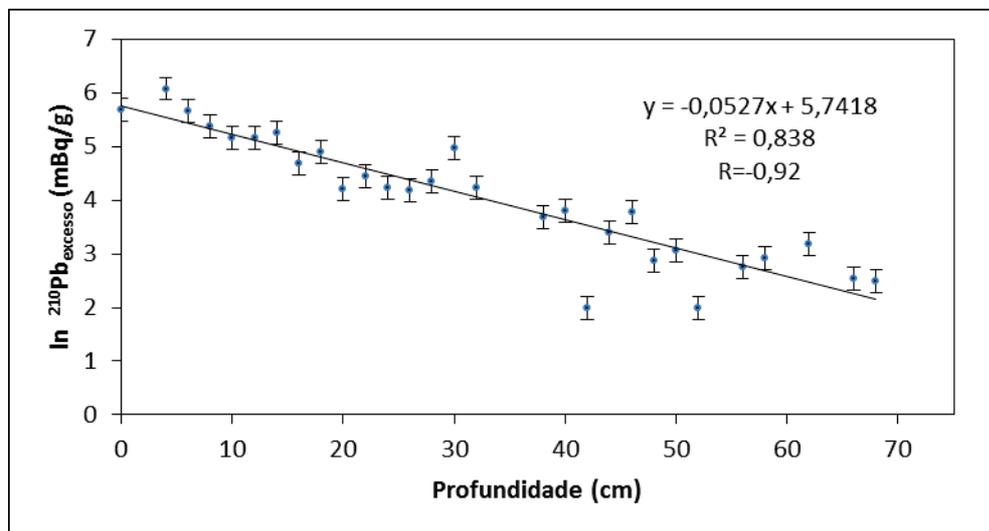


FIGURA 40- Gráfico da regressão linear $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ até a profundidade de 78 cm.

Uma vez que as concentrações de ^{210}Pb em sedimentos tem sido frequentemente utilizadas para datar eventos de deposição e acúmulo de

sedimentos em vários ambientes marinhos, a partir dos resultados das atividades de ^{210}Pb obtidas no testemunho 1B e utilizando-se o modelo de datação geogronológica CIC (do inglês: “Constante Initial Concentration”) (Robbins & Edginton 1975, citado por Ferreira *et al.*, 2015; Appleby *et al.*, 1979), foi estimada a taxa de sedimentação (cm/ano) pela seguinte equação:

$$T_s = \frac{\lambda \cdot Z}{\ln \left[\frac{(A_{\text{Pb}_{\text{excesso}}})}{(A_{\text{Pb}_{\text{excesso}}})_0} \right]} = \frac{\lambda}{-b} \quad (16)$$

T_s = taxa de sedimentação (cm/ano);

λ = constante de decaimento radioativo do ^{210}Pb ($0,031076 \text{ anos}^{-1}$);

Z = tamanho da coluna sedimentar (cm);

$(A_{\text{Pb}_{\text{excesso}}})$ = atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ na base do testemunho sedimentar (Bq/kg);

$(A_{\text{Pb}_{\text{excesso}}})_0$ = atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ no topo do testemunho (Bq/kg);

b = coeficiente da regressão linear do $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (cm^{-1}).

Através do modelo CIC, que leva em consideração a atividade inicial constante do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ e uma entrada contínua e também constante para o sistema, foi calculada a taxa de sedimentação obtendo-se um valor de $0,59 \pm 0,05$ cm/ ano. Esse modelo assume um valor constante de taxa de sedimentação, possibilitando datar o testemunho sedimentar (Eq.17):

$$D = D_0 - \frac{x}{T_s} \quad (17)$$

D = ano de deposição da amostra (ano);

D_0 = ano de coleta da amostra (ano);

x = profundidade da amostra na coluna sedimentar (cm);

T_s = taxa de sedimentação (cm/ano).

5.3. Idade geocronológica das sub-amostras do testemunho sedimentar

Utilizando-se a Eq.17 foi possível calcular o ano de deposição do sedimento e assim obter um valor aproximado da idade das sub-amostras da coluna sedimentar 1B até a profundidade de 88 cm (TAB.9).

TABELA 9 – Idade geocronológica e ano de deposição das amostras de sedimento do testemunho 1B.

Amostra	Prof.(cm)	Idade (anos)	Ano de deposição
0 – 4 M	0	0	2013
4 – 6	4	7	2006
6 – 8	6	10	2003
8 – 10 M	8	14	1999
10 – 12	10	17	1996
12 – 14	12	20	1993
14 – 16	14	24	1989
16 – 18	16	27	1986
18 – 20 M	18	31	1982
20 – 22	20	34	1979
22 – 24	22	37	1976
24 – 26	24	41	1972
26 – 28	26	44	1969
28 – 30 M	28	47	1966
30 – 32	30	51	1962
32 – 34	32	54	1959
34 – 38	34	58	1955
38 – 40 M	38	64	1949
40 - 42	40	68	1945
42 - 44	42	71	1942
44 - 46	44	75	1938
46 - 48	46	78	1935
48 – 50 M	48	81	1932
50 – 52	50	85	1928
52 – 54	52	88	1925
54 – 56	54	92	1921
56 – 58	56	95	1918
58 – 60 M	58	98	1915
60 – 62	60	102	1911
62 – 64	62	105	1908
66 – 68	66	112	1901
68 – 70 M	68	115	1898
70 – 72	70	119	1894
72 – 74	72	122	1891
74 – 76	74	125	1888
76 – 78	76	129	1884
78 – 80	78	132	1881
80 – 82	82	136	1877

CONTINUAÇÃO TABELA 9

82 – 84	82	139	1874
86 – 88	86	146	1876
88 – 90	88	149	1864

Empregando-se desta forma a ferramenta isotópica do ^{210}Pb que data a deposição de sedimentos em um intervalo de interesse de 100 a 150 anos (Robbins & Edginton, 1975 & Appleby & Oldifield, 1978), foi possível obter uma idade mínima de 7 anos com sua deposição sedimentar no ano de 2006 e a idade máxima de 149 anos com sua deposição sedimentar no ano de 1864.

5.4. Análise de correlação dos radionuclídeos identificados

Para se verificar se há alguma relação linear entre duas variáveis, determina-se o coeficiente de correlação (R) que apresenta variação de $-1 \leq R \leq 1$. Quando $R=1$, sabemos que existe uma correlação forte positiva e, quando $R=-1$, obtemos uma correlação forte negativa, ou seja, enquanto uma variável aumenta a outra sempre diminui. Quando obtemos $R=0$, inexistente correlação entre as variáveis, mostrando que as mesmas não dependem linearmente uma da outra. Essas informações, juntamente com a equação da reta, possibilitam verificar se há indícios das variáveis variarem conjuntamente (Silva, 2004, citado por Lapa, 2013).

Com os dados das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ apresentados na TAB.8 foi possível construir alguns gráficos para verificação se há correlação entre os radionuclídeos estudados.

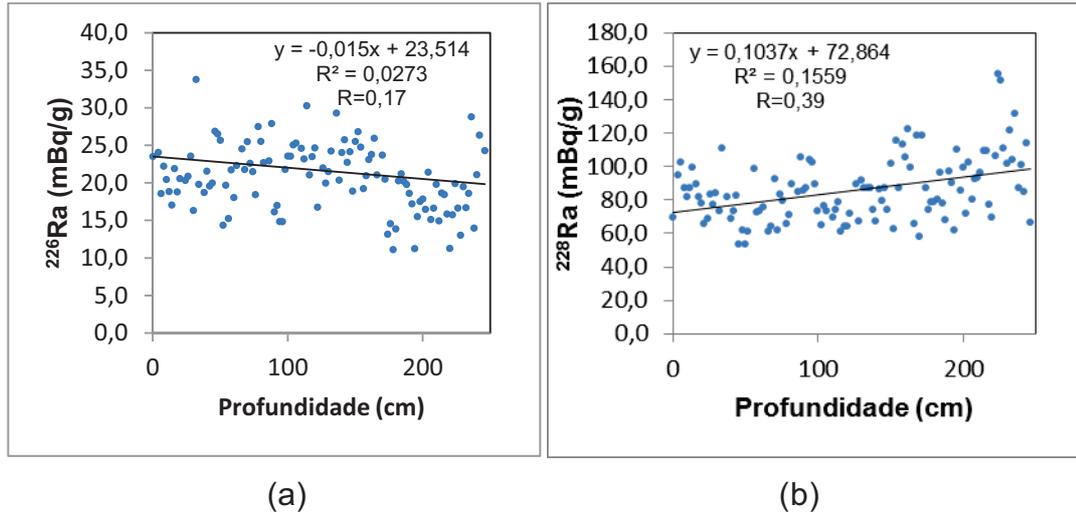


FIGURA 41 – a) Correlação da distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm; b) Correlação da distribuição das concentrações de atividade de ^{228}Ra ao longo da coluna sedimentar de 248 cm.

Foi observado uma fraca correlação negativa no testemunho sedimentar estudado do ^{226}Ra em função da profundidade de 248 cm. Verificou-se uma concentração praticamente constante ao longo do testemunho sedimentar (FIG.41,a). A distribuição da concentração de atividade do ^{228}Ra em função da profundidade, apresentou fraca correlação positiva (FIG. 41, b).

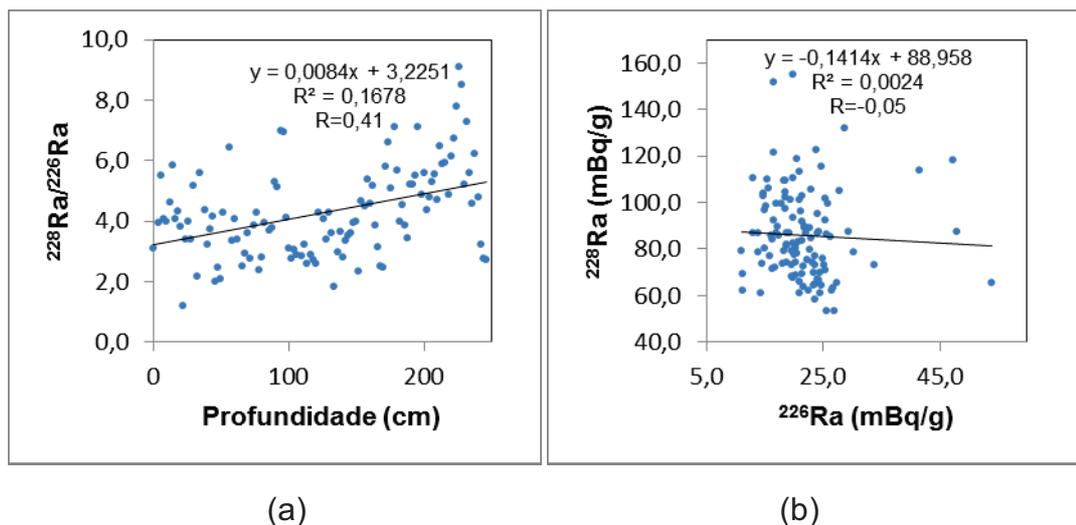


FIGURA 42 – a) Estudo da correlação ente a razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ao longo da coluna sedimentar de 248 cm; b) Correlação entre a distribuição das concentrações de atividade de ^{228}Ra em função do ^{226}Ra .

Verificou-se uma fraca correlação positiva de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ em função da profundidade (FIG. 42,a). Já a distribuição das concentrações de atividade do ^{228}Ra em função do ^{226}Ra apresentou uma fraca correlação negativa, mostrando que não houve correlação entre esses radionuclídeos no testemunho sedimentar estudado (FIG. 42,b).

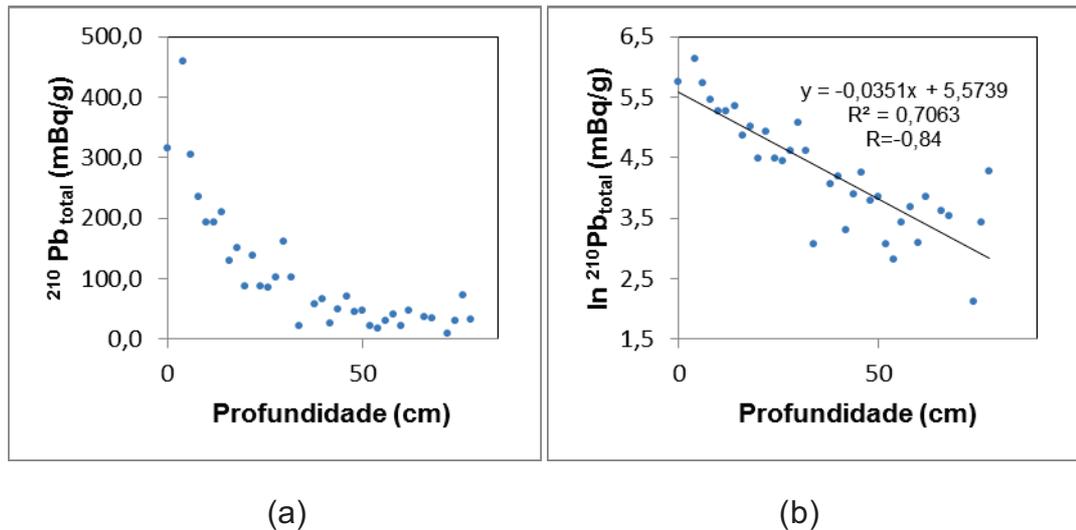


FIGURA 43 – a) Gráfico da curva exponencial do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ até a profundidade de 78 cm; b) Gráfico da correlação da regressão linear $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ até a profundidade de 78 cm.

Observou-se uma concentração elevada de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ até a profundidade de 78 cm, como mostra a FIG. 43 (a), que apresenta a curva exponencial da distribuição da concentração de atividade ao longo dessa profundidade. Fazendo-se a linearização da curva exponencial do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ até a profundidade de 78 cm, foi possível verificar uma forte correlação negativa da concentração de atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ em função da profundidade. Verifica-se assim que estas variáveis estão correlacionadas negativamente, ou seja, enquanto aumenta a profundidade das sub-amostras estudadas diminui-se a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$. A FIG. 43 (b) evidencia concentrações elevadas de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no topo da coluna sedimentar.

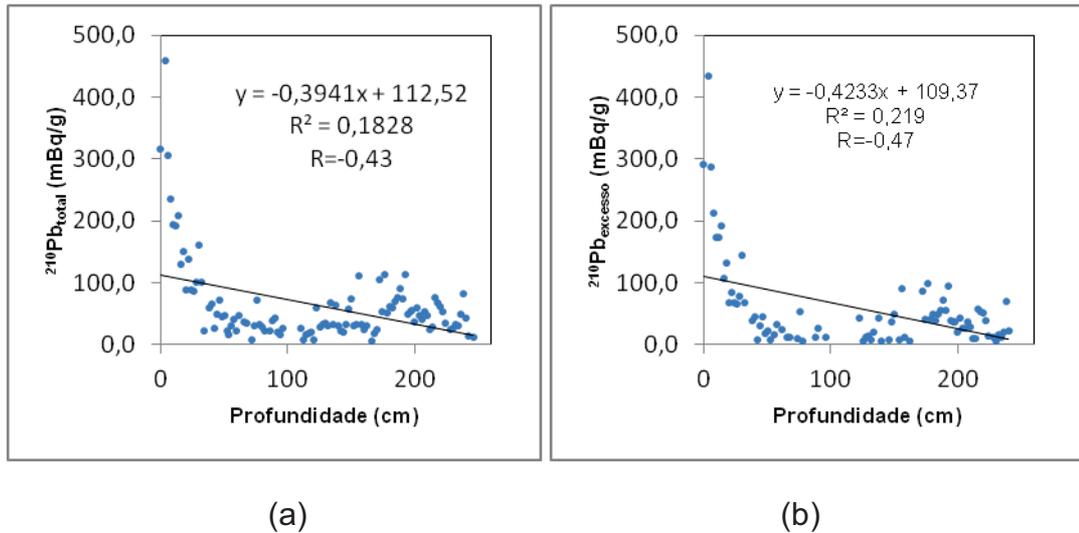
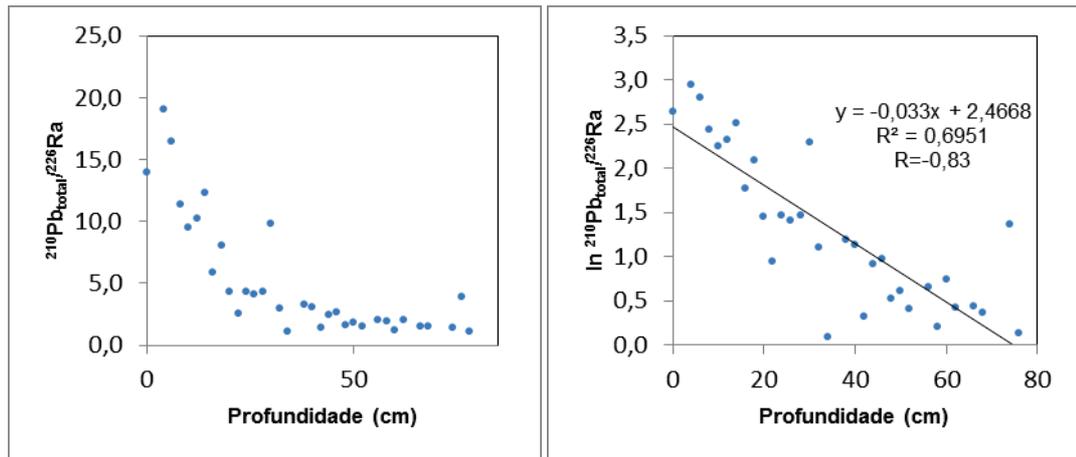


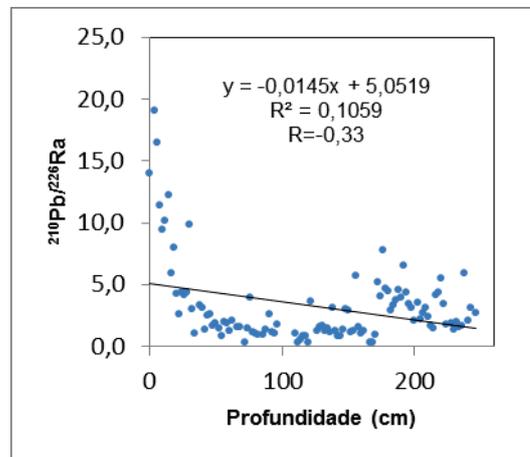
FIGURA 44 – a) Gráfico da correlação da distribuição da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ em função da profundidade de 248cm; b) Gráfico da correlação da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ até a profundidade de 248 cm.

Na FIG. 44 (a), verifica-se uma baixa correlação negativa do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ em função da profundidade máxima de 248 cm . Quando considerado somente os pontos da curva exponencial, esses que demonstram altas concentrações de atividades do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ até a profundidade de 78cm, obtém um valor em módulo maior da correlação (FIG. 43, b) em relação a FIG. 44 (a), que considera as altas concentrações de atividade junto com as concentrações de atividade que estão em equilíbrio secular. O mesmo ocorre para a FIG. 44 (b), que demonstrou uma baixa correlação negativa do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em função da profundidade total quando comparado a FIG. 40, que demonstra uma forte correlação também negativa.



(a)

(b)



(c)

FIGURA 45 – a) Gráfico exponencial da razão $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ até a profundidade de 78 cm; b) Gráfico da correlação da regressão linear $\ln ^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ até a profundidade de 78 cm; c) Gráfico da razão da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ em função da profundidade (cm)

A distribuição da razão de atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$ em função da profundidade, foi elevada até a profundidade de 78 cm (FIG. 45, a). Obtendo-se a reta de regressão linear da curva exponencial da relação de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$ em função da profundidade foi possível obter uma forte correlação negativa. No entanto verifica-se uma fraca correlação negativa da mesma razão isotópica do $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ em função da profundidade de 248 cm com valor inferior ao da FIG. 45 (b).

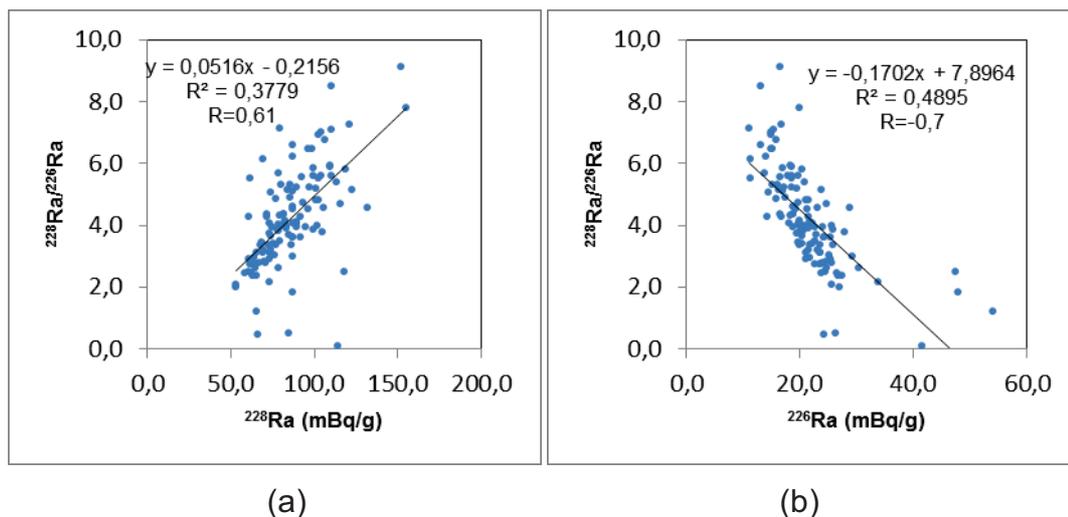


FIGURA 46 - Gráfico da razão de $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ até em função da concentração de ^{228}Ra ; b) Gráfico da razão de $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ até em função da concentração de ^{226}Ra .

As razões isotópicas de concentração de atividade de $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (mBq/g) em função da concentração de ^{226}Ra (mBq/g), apresentou correlação média positiva de enquanto as mesmas razões isotópicas em função da concentração de ^{228}Ra (mBq/g), apresentou correlação negativa.

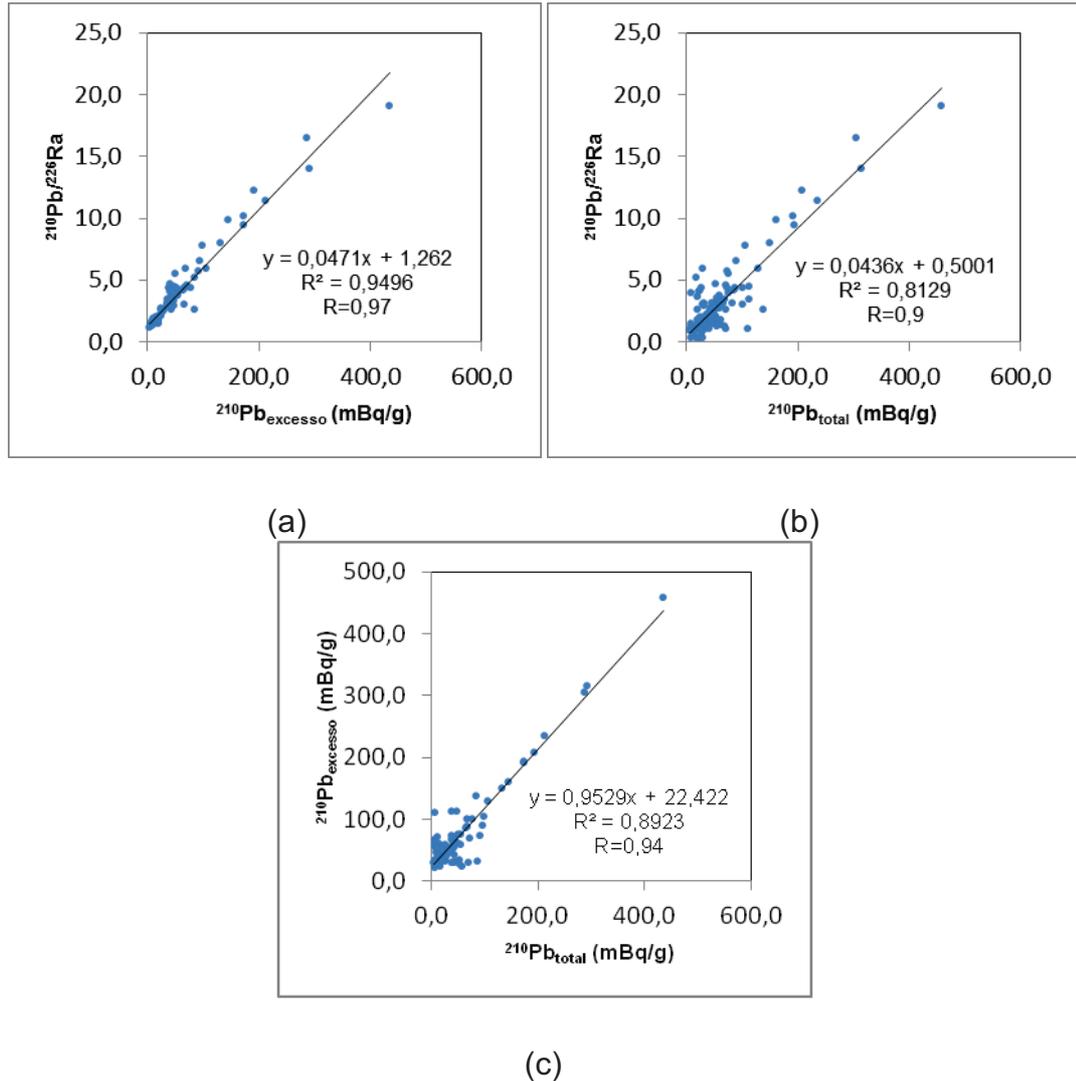


FIGURA 47 - Gráfico da razão de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ em função da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$; b) Gráfico da razão de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ até em função da concentração de ^{210}Pb ; c). Gráfico da razão de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em função do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$.

A FIG. 47 (a), apresenta uma correlação positiva da razão isotópica do $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ em função da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$, enquanto que a FIG. 47 (b) apresenta também forte correlação negativa de aproximadamente da mesma razão isotópica em função do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$. Na FIG. 47 (c) evidencia-se uma forte correlação positiva da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em função da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$.

A seguir, a TAB.10 apresenta a matriz de correlação entre os radionuclídeos estudados neste trabalho.

TABELA 10 - Matriz de correlação dos radionuclídeos naturais ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$

Profundidade (cm)	^{226}Ra (mBq/g)	^{228}Ra (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ (mBq/g)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (mBq/g)	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ (mBq/g)
1						
^{226}Ra (mBq/g)	1					
^{228}Ra (mBq/g)	-0,05	1				
$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (mBq/g)	0,001	0,02	1			
$^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ (mBq/g)	0,02	-0,04	0,94	1		
$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (mBq/g)	-0,70	0,61	0,04	-0,06	1	
$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ (mBq/g)	-0,21	0,03	0,90	0,97	0,17	1

6. CONCLUSÕES

As concentrações de atividade do ^{226}Ra no perfil sedimentar 1B oscilaram de 11 ± 1 (mBq/g) a 54 ± 5 (mBq/g), enquanto que as do ^{228}Ra variaram de 48 ± 5 (mBq/g) a 155 ± 13 (mBq/g). Valores próximos aos observados neste trabalho foram obtidos em sedimentos coletados na Baía do Almirantado nas Enseadas Martel, Mackellar, Ezcurra e Fields, com valores estimados entre 11 ± 2 (Bq/kg_{dry}) a 16 ± 2 (Bq/kg_{dry}); no caso do ^{228}Ra , os valores encontrados na literatura foram de 10 ± 3 (Bq/kg_{dry}) na enseada Ezcurra, e de 26 ± 3 (Bq/kg_{dry}) na enseada Martel (Godoy *et al.*, 1998). Nascimento *et al.* (2009) também determinaram concentrações de atividade de ^{226}Ra na região da Baía do Almirantado com valores entre 7 à 31 (Bq/kg). No presente estudo o ^{228}Ra apresentou concentrações um pouco elevadas em relação as do ^{226}Ra e aos valores obtidos por Godoy *et al.* (1998).

As atividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ variaram de 7 ± 1 (mBq/g) a 458 ± 23 (mBq/g), enquanto que as atividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ variaram de 7 ± 3 (mBq/g) a 434 ± 25 (mBq/g). Concentrações de atividade inferiores de ^{210}Pb foram evidenciadas na Baía do Almirantado por Nascimento, *et al.* (2009), cujas atividades variaram de 1 a 37 (Bq/kg).

Os perfis verticais da distribuição das concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra em função da profundidade da coluna sedimentar estudada evidenciam que suas distribuições são praticamente uniformes ao longo da coluna de sedimentos.

Os perfis verticais da distribuição das concentrações de atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ apresentam concentrações aumentadas no topo da coluna sedimentar até próximo a profundidade de 78 cm, aonde observou-se experimentalmente que as atividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ apresentam-se praticamente constantes, evidenciando assim que atingiu-se o equilíbrio secular. Ao longo dos 78 cm obteve-se concentrações de atividade de ^{226}Ra de 16 ± 2 a

54±5 (mBq/g). Para o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ verificou-se valores de 32±2 a 458±23 (mBq/g), enquanto que para o $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ os valores oscilaram de 7±2 a 434±25 (mBq/g).

Como as concentrações de ^{210}Pb em sedimentos podem ser utilizadas para datar eventos de deposição e acúmulo de sedimentos em vários ambientes marinhos, os resultados das atividades de ^{210}Pb obtidos no testemunho 1B foram analisados segundo o modelo de datação geocronológica CIC (“Constante Initial Concentration”) (Robbins, 1975; Appleby *et al.*, 1979). Foi estimada a taxa de sedimentação de 0,59±0,05 (cm/ano). Nascimento *et al.*, (2009), determinaram taxas de sedimentação em 2009 pelo modelo CIC na Baía do Almirantado em perfis estudados em Arctowski, Botany Point, Ferraz, Steinhouse e Ponta Ulmann obtendo-se valores entre 0,18±0,02 no ponto Ferraz a 0,46±0,05 no ponto Steinhouse (cm/ano). Em relação aos pontos estudados por Nascimento *et al.*, (2009), nota-se que a taxa de sedimentação obtida no presente trabalho no valor de 0,59±0,05 (cm/ano) mostra-se elevada em relação ao ponto Ferraz e próximo em relação ao ponto Steinhouse. Na literatura corrente, verifica-se que variações na granulometria dos sedimentos e no teor de matéria orgânica associada podem gerar uma fonte potencial de desvios no valor médio obtido para a taxa de sedimentação no caso de medidas radioquímicas envolvendo massas muito pequenas do testemunho analisado. Neste caso, aconselha-se um ajuste dos efeitos proporcionados pela variação da densidade sedimentar, a aplicação do ^{137}Cs para validar os resultados de ^{210}Pb e a aplicação de outro modelo geocronológico, como o modelo CRS (“Constant Rate of Supply”) (Appleby & Oldfield, 1978).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, W.J.; KIMERLE, R.A & BARNETT JR. J.W. Sediment quality and aquatic life assessment. *Environmental science & Technology*, v. 26, n. 10, p. 1864 – 1875, 1992.

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

APPLEBY P. G. *et al.* ^{210}Pb dating annually laminated lake sediments from Finland. *Nature*, v. 280, p. 53-55, 1979.

APPLEBY, P. G & OLDFIELD, F. The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiology*, v.103, n.1, p.29-35, 1983.

ARGOLLO, R. M. *Cronologias de sedimentação recente e de deposição de metais pesados na Baía de Todos os Santos usando ^{210}Pb e ^{137}Cs* . 2001. 104f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

BIERMAN, P.R.; ALBRECHT, A.; BOTHNER, M.H.; BROWN, E.T.; BULLEN, T.D.; GRAY, L.B & TURPIN, L. *Isotope tracers in catchment hydrology*. In: KENDALLI, C.; McDONELL, J.J. (Ed). Elsevier, Amsterdam,1998. Cap. 19, Erosion, Weathering, and sedimentation. p. 647 – 678.

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.

BURNETT, W.C.; PETERSON, R.; MOORE, W.S.; OLIVEIRA, J. Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge – results from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.76, p. 501-511, 2008.

CATEWICZ, Z. & KOWALIK, Z. Harmonic analysis of tides in Admiralty Bay. *Oceanologia*. v.15, p. 97-108, 1983.

CAZOTTI, R. I .; GOMES, A. C. F.; NASCIMENTO, M.R.L.; MOZETO, A. A. Geocronologia Isotópica (^{210}Pb e ^{226}Ra) de sedimentos Limnícicos: Determinação de velocidades e taxas de sedimentação, e de idades. In: MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. de. A. & JARDIM, W. de. F. (Ed). **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos, São Paulo e Campinas (SP): UFSCar, CETESB, UNICAMP, 2006, Projeto QualiSed, Cap. 2, Parte I:Coleta, Processamento e Determinações Físicas e Geocronológicas em Sedimentos. p.36-57.

CENTRO POLAR E CLIMÁTICO – CPC. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências. **Dados geográficos Antárticos**. Tabela atualizada em abril de 2013. Elaborada pelo Centro Polar e Climático/UFRGS. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/inctcriosfera/arquivos/FactSheetAntarticaBrasil.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2015.

CHAMBERLIN, W.S.; DICKEY, T.D. **Exploring the world ocean**. Fullerton College, University of California – Santa Barbara, 2008. cap.5, ocean sediments, p. 72-89.

COLBERG, F. & Reason, C.J.C., 2007. Ocean model diagnosis of low-frequency climate variability in the South Atlantic Region. **Journal of Climate**, Rondebosch, South Africa, v.20, n.6, p. 1016-1034, 2007.

CURRIE, I. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. **Analytical chemistry**, v.40, n.3, p.586-593, March, 1968.

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

FÁVARO. D.I.T.; SILVA, P.S.C.; MAZZILLI, B.P.; CAVALLARO, G.P.M.; TADDEI, M.H.T.; BERBEL, G.B.B. & BRAGA, E.S. Sediment geochemistry in Admiralty Bay (Antarctica): trace, rare earth elements and radionuclides. **Pesquisa Antártica Brasileira**, v.5, p. 1-14, 2011.

FERREIRA. P. A. DE L.; CARDOSO-SILVA, S. & FIGUEIRA, R.C.L. Geocronologia e datação por radionuclídeos, um estudo de caso: represa Paiva castro (Sistema Cantareira – Mairiporã – São Paulo), cap.8. In: Pompêo.M.; Moschini-Carlos, V.; Nishimura, P. Y.; Silva, S. C. da.; Doval, J. L. D. (Orgs). **Ecologia de reservatórios e interfaces**. São Paulo, S.P: Instituto de Biociências – IB/USP, Universidade de São Paulo, 2015. v.1.p. 109-119.

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R. J. **Environmental Technology Letters**, v.5, p. 567-575, 1984.

GEIBERT, Walter. Appendix A. Charts of the ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th and ^{241}Am decay series with principal modes of decay, their intensities and energies. ***Radioactivity in the Environment***, v. 13, p. 417-423, 2008.

GODOY, J. M.; SCHUCH, L.A.; NORDEMANN, D. J. R.; REIS, V. R. G.; RAMALHO, M.; RECIO, J.C.; BRITO, R. R. A & OLECH, M. A. ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb and ^{40}K Concentrations in Antarctic Soil, Sediment and Selected Moss and Lichen Samples. *Journal Environmental Radioactivity*, v.41, n.1, p.33-45, 1988.

GURGUL H., STOCHMAL W., SZYMCZAK W. & RAKUSA-SUSZCZEWSKI S. Spatial and seasonal changes of transparency in waters of the Admiralty Bay (King George Island, South Shetland, The Antarctic). ***Polskie Archiwum Hydrobiologii***, v.39, n.1, p. 1-13, 1992.

HANFLAND, C. Radium-226 and radium-228 in the Atlantic Sector of the Southern Ocean. 2002. Tese (PhD) – Universität Bremen, Germany, Bremerhaven.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. ***Radionuclides in marine sediment. Analytical*** Quality Control Services, Vienna, Austria. Março, 2000. (IAEA- 315).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. ***Natural and artificial radionuclides in sediment from the Irish sea***. Department of Nuclear Sciences and Applications IAEA Environment Laboratories, Vienna, Austria. Março, 2013. (IAEA- 385)

JESUS, D. T. de. & SOUZA, H. T. As atividades da Marinha do Brasil na Antártica. ***Oecol. Bras.***, v11, p.07-13, 2007.

KINGSTOM, H. M.; JASSIE, L. Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice. ACS Professional Reference Book. Washington, 1988, p. 263.

KOCZY, F. F., PICCIOTTO E.; POULAERT, G.; WILGAIN, S. Me'sure des isotopes du thorium dans l'eau de mer. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, v.11, p. 103-129, 1957.

KOCZY, F. F., ***Natural radium as a tracer in the ocean, Peaceful Uses of Atomic Energy***, v. 18, p. 351-357, Geneva, 1958.

KRISHNASWAMY, S.; LAL, D.; MARTIN, J.M. & MEYBECK. M. Geochronology of lake sediments. ***Earth and Planetary Science Letters***, v. 11, n. 1, p. 407 – 414, 1971

KRUG, F. J. Métodos de Decomposição de Amostras. In: III WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, Outubro, 23-27, 2000, São Carlos, p.149 .

LAPA, F. V. ***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.*** 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <
<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-04072013-173212/pt-br.php>>. Acesso em 25 setembro 2015

LIMA, de A.L.C. ***Geocronologia de Hidrocarbonetos Poliaromáticos (PAHS) Estudo de caso: Baía da Guanabara.*** 1996. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MAHIQUE, M. M.; MARTINS. C. C.; BÍCEGO, M. C; FIGUEIRA, R. C. L; WAINER, I.; MONTONE, R. C.; TANIGUCHI, S.; LOURENÇO, R. A. Lourenço.; SOUZA, S. H. M. ***“Identificação do registro sedimentar de mudanças abruptas no clima na Antártica ao longo do Quaternário Superior: Pulsos de Degelo”***, 2009 – 2012.. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Programa Antártico Brasileiro – PROANTAR, Edital MCT/CNPq – N° 23/2009, processo 557044/2009-0. Operantar XXXI (6-25/01/2013). Disponível em:<
<http://laqimar.io.usp.br/index.php/pesquisa/projetos/13-projetos-concluidos/24-clima-da-antartica>>. Acesso em: 15. Novembro. 2015

MARSZ, A. A. From surveys of the geomorphology of the shores and bottom of the Ezcurra Inlet. – ***Oceanologia***, v.15, p. 209 – 220, 1983.

MARTINS, C. de. C. ***Avaliação da Introdução de Esteróis Fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica.*** 2001. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo – IO/USP, São Paulo. Disponível em : <
<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21133/tde-31032004-103641/pt-br.php>>. Acesso em: 15 setembro 2015.

McDONAGH, E.L. & KING, B.A. Oceanic fluxes in the South Atlantic. ***Journal of Physical Oceanography***, Southampton, United Kingdom, v.35, p.109-122, 2005

MEREDITH, M.P.; WOODWORTH, P.L.; HUGHES, W.C. & STEPANOV, V. Changes in the ocean transport through Drake Passage during the 1980s and 1990s, forced by changes in the Southern Annular Mode. ***Geophysical Research Letters***, v. 31, n. 21, L21305, doi:10.1029/2004GL021169, 2004.

MEREDITH, M.P. & HUGHES, C.W. On the sampling timescale required to reliably monitor interannual variability in the Antarctic circumpolar transport.

Geophysical Research Letters, v. 32, n. 3, L03609, doi:10.1029/2004GL022086, 2005.

MOORE, W. S. Large groundwater inputs to coastal Waters revealed by Ra-226 enrichments. *Nature*, v.380,p. 612-614, 1996.

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

MOREIRA, S. R. D. **Determinação de ^{210}Pb , em águas minerais da cidade de Águas da Prata**. Dissertação (Mestrado). 1993. São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo.

NASCIMENTO, M. G. DO.; MARTINS, C. DE. C.; FIGUEIRA, R. C. L.; VENDRAME, A. C.; MONTONE. R. C.; MAHIQUES, M. M.; TESSLER, M. G. Application of ^{137}Cs and ^{210}Pb radionuclides to determine sedimentation rates of recent sediments from Admiralty Bay, Antarctica Peninsula. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, INAC 2009. *Anais eletrônicos*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 27 – 2 outubro 2009. Associação Brasileira de Energia Nuclear ABEN. Disponível em: <<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/41/109/41109112.pdf>>. Acesso em: 15/06/2015.

NOGUEIRA, A. R. De. A. Preparo de amostras. In: VIII ENCONTRO NACIONAL SOBRE MÉTODOS DOS LABORATÓRIOS DA EMBRAPA, Novembro, 4-7, 2003. *Anais eletrônicos*. São Paulo, p. 1-20. Disponível: <http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/preparoamostras.pdf>. Acesso em: 15/05/2015.

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

OLIVEIRA, J.; BURNETT, W.C.; MAZZILLI, B.P.; BRAGA, E.S.; FARIAS, L.A.; CHRISTOFF, J. & FURTADO, V.V. Reconnaissance of submarine groundwater discharge at Ubatuba coast, Brazil, using ^{222}Rn as a natural tracer. *Journal of Environmental Radioactivity*, v.69, p.37-52, 2003

OLIVEIRA, J.; CHARETTE, 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.

PIOLA, A.R.; CAMPOS, E.J.D.; DONNERS, J.; GORDON, A.L. & NOF, D. 2007. The South Atlantic contribution to the global thermohaline circulation. In: **A Monitoring system for heat and mass transports in the South Atlantic as a component of the Meridional overturning circulation**. SAMOC Project Report.

POVINEC, P.P.; LEVY-PALOMO, I.; COMANDUCCI, J.F.; OLIVEIRA, J.; OREGIONI, B. & PRIVITERA, A.M.G. 2006. Submarine groundwater discharge investigations in Sicilian and Brazilian coastal waters using an underwater gamma-ray spectrometer. **Radioactivity in the Environment**, v.8, p. 373-381, 2006.

POVINEC, P.P.; BOKUNIEWICZ, H.; BURNETT, W.C.; CABLE, J.; CHARETTE, M.; COMANDUCCI, J.F.; KONTAR, E.; MOORE, W.S.; OBERDORFER, J.A.; OLIVEIRA, J.; PETERSON, R.; STIEGLITZ, T. & TANIGUCHI, M. Isotope tracing of submarine groundwater discharge offshore Ubatuba, Brazil: results of the IAEA-UNESCO SGD Project. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 99, p. 1596-1610, 2008.

PROGRAMA ANTÁRTICO BRASILEIRO – PROANTAR – MARINHA DO BRASIL. Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (SECIRM). Disponível em: <<https://www.mar.mil.br/secirm/portugues/proantar.html#introducao>>. Acessado em: 1. Novembro. 2015.

PRUSZAK, Z. 1980. Currents circulation in the waters of Admiralty Bay (region of Arctowski Station on King George Island). **Polish Polar Research**, v.1,n.1,p. 55-74, 1980.

RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. 1980. Environmental conditions and functioning of Admiralty Bay (South Shetland Islands) as part of the near shore Antarctic ecosystem. **Polish Polar Research**, v.1, n.1, p.11-27, 1980.

RAKUSA – SUSZCZEWSKI, S.; MIETUS, S. & PIASECKI, J. 1993. Weather and Climate. In: Rakusa-Suszczevski S. (Ed.). **The maritime Antarctic Coastal Ecosystem of Admiralty Bay**. Department of Antarctic Biology, Polish Academy of Sciences, Warsaw, p. 19-25.

RISEBROUGH, R. W. Chemical change in Antarctica – Significance? – A perspective. **Marine Pollution Bulletin**, v. 25, n.9-22, p. 227-230, 1992.

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

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

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.

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

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determinations of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, v. 462, p. 59-72, 2002.

SAMP, R. Selected environmental factors in the waters of Admiralty Bay (King George Island, South Shetland Islands) December 1978 – February 1979. *Polish Polar Research*, v.1, n.4, p.53-66, 1980.

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.

SARUKHANYAN, E. J. & TOKARCZYK, R. Coarse-scale hydrological conditions in Admiralty bay, King George Island, West Antarctica, summer 1982. *Polish Polar Research*, v.9, n.1, p.121-132, 1988.

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.

SIMÕES. J.; ARIGONY-NETO, J. & BREMER, U. F. 2004. O uso de mapas antárticos em publicações. *Pesquisa Antártica Brasileira*, v.4, p. 191-197.

SIMÕES. J. C. 2011. O ambiente antártico: domínio de extremos. In: Simões, J.C. et al. *Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade*. Séries Sustentabilidade. São Paulo, Blucher, p. 15 – 27.

SOFIA Project, 1997. Geochronology in the South Florida Ecosystem and Associated Ecosystem Programs. Disponível em: <<http://sofia.usgs.gov/publications/posters/geochron/>>. Acesso em: 08/11/2015.

SZAFRÁNSKI, Z. & LIPSKI, M. Characteristics of water temperature and salinity at Admiralty Bay (King George Island, South Shetland Islands, Antarctic) during austral summer 1978/1979. *Polish Polar Research*, v.3, n. 1-2, p. 7—24, 1982.

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.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. ***Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices***. December, 1996. (EPA – 3052, 1996)

UNITED STATE ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY (US EPA). Sediments. Atualizado em: 06, Fevereiro, 2014. Disponível em: <<http://water.epa.gov/polwaste/sediments/>>. Acesso em: 02/11/2015.

VIII PLANO SETORIAL PARA OS RECURSOS DO MAR – PSRM. Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (SECIRM). Disponível em: <<https://www.mar.mil.br/secirm/portugues/psrm.html#sumario>>. Acesso em: 1.Novembro. 2015.

ZIELIŃSKI. K. Bottom macroalgae of the Admiralty Bay (King George Island, South Shetlands, Antarctica). ***Polish Polar Research***, v.11, n.1-2, p. 95-131, 1990.

WEBER, R. R.; MONTONE, C. R. 2006. Rede 2 : ***Gerenciamento ambiental na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártida***.