



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA
FÍSICA, QUÍMICA E GEOLÓGICA



A Descarga de Água Subterrânea na Plataforma Continental do Sul do Brasil

Mariele Paiva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica do Instituto de Oceanografia da Universidade Federal do Rio Grande para obtenção do título de Doutora em Oceanografia Química.

Área de concentração: Interações Geoquímicas da Água do Mar.

Orientador: Prof. Dr. Luis Felipe Hax Niencheski.

Rio Grande, 2018

Agradecimentos

O alcançar de um objetivo traz uma alegria visível; à consciência aparecem emoções positivas e muita gratidão por todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que isso fosse possível. Sou imensamente grata às pessoas que somaram ao meu trabalho, ao meu cotidiano e à minha vida ao longo dos últimos anos.

Às agências de fomento, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, Partnership for Observation of the Global Oceans – POGO e Nippon Foundation, agradeço pelas bolsas concedidas.

Agradeço também aos técnicos e alunos da Hidroquímica (FURG), do Grupo de Geoquímica do AWI, do Laboratório de Geoquímica da USC e do Skidaway Institute of Oceanography, bem como a tripulação dos navios Atlântico Sul e Uthörn, os quais ajudaram durante as coletas e/ou análises descritas nesse trabalho.

Agradeço àqueles que, por conhecerem as bases teóricas desse trabalho, ajudaram grandemente no desenvolvimento do mesmo. Em especial ao meu orientador, Dr. Felipe Niencheski, aos professores que compuseram a banca de avaliação do trabalho e aos meus supervisores, Dr. Windom, Dr. Buck, Dr. Rutgers van der Loeff e Dr. Moore.

Agradeço às pessoas incríveis que me acolheram em suas casas e vidas, em diferentes locais e circunstâncias. Em especial aos “Pogonians”, à família Windom, ao casal Brendam e Kat e à Sra. Roselie Ober.

Aos amigos especiais espalhados por vários cantos agradeço os momentos compartilhados, os ombros acolhedores e as torcidas.

Por fim, agradeço à minha família, parte de sangue e parte que eu escolhi, por todo amor, apoio e incentivo.

Tenho sorte por ter compartilhado com cada um algum momento dessa caminhada.

Obrigada!

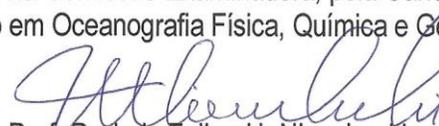


UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
IO – INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA
FÍSICA, QUÍMICA E GEOLÓGICA.
E-mail: ccpofqg@furg.br – home-page: www.oceanfisquigeo.furg.br



ATA ESPECIAL DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO – 05/2018

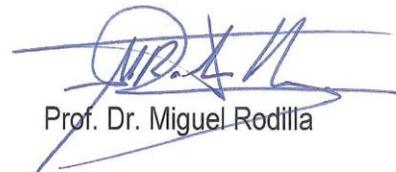
Às oito horas e trinta minutos do dia dois de agosto do ano dois mil e dezoito, na Sala Lagoas – Cidec-Sul - FURG/Carreiros, reuniu-se a Comissão Examinadora da Tese de **DOUTORADO** intitulada "**A DESCARGA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA PARA PLATAFORMA CONTINENTAL DO SUL DO BRASIL**", da **Acad. MARIELE LOPES DE PAIVA**. A Comissão Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Luis Felipe H. Niencheski- Orientador/Presidente – (IO/FURG), Prof. Dr. Carlos Andrade – (IO/FURG), Profa. Dra. Mônica Wallner-Kersanach – (IO/FURG), Profa. Dra. Idel Cristiana Bigliardi Milani – (UFPEL) e Prof. Dr. Miguel Rodilla – (Universitat Politècnica de Valencia – Espanha). Dando início à reunião, a Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, Profa. Dra. Elisa Helena L. Fernandes, agradeceu a presença de todos e fez a apresentação da Comissão Examinadora. Logo após esclareceu que a Candidata teria um tempo de 45 a 60 min para explanação do tema, e cada membro da Comissão Examinadora, um tempo máximo de 30 min para perguntas. A seguir, passou à palavra a Candidata que apresentou o tema e respondeu às perguntas formuladas. Após ampla explanação, a Comissão Examinadora reuniu-se em reservado para discussão do conceito a ser atribuído a Candidata. Foi estabelecido que as sugestões de todos os membros da Comissão Examinadora, que seguem em pareceres em anexo, foram aceitas pelo Orientador/Candidata para incorporação na versão final da Tese. Finalmente, a Comissão Examinadora considerou a candidata **APROVADA**, por unanimidade. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente ATA que após lida e aprovada, será assinada pela Comissão Examinadora, pela Candidata e pela Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica.


Prof. Dr. Luis Felipe H. Niencheski
Presidente


Prof. Dr. Carlos Andrade


Profa. Dra. Mônica Wallner-Kersanach


Profa. Dra. Idel Cristiana Bigliardi Milani


Prof. Dr. Miguel Rodilla


Profª. Dra. Elisa Helena L. Fernandes
Coordenadora PPGOFQG

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vi
Lista de Siglas.....	vii
Resumo.....	1
Abstract	2
Introdução Geral	3
Capítulo I. Preparação de padrões estáveis de ^{223}Ra e ^{224}Ra e o efeito da umidade na emanação de ^{219}Rn e ^{220}Rn de vários tipos de meios impregnados com MnO_2.....	6
Resumo.....	7
Abstract	8
Introdução.....	9
Materiais e Métodos	11
<i>Preparação dos meios impregnados com MnO_2.....</i>	<i>11</i>
<i>Preparação dos padrões do RaDeCC</i>	<i>12</i>
<i>Monitoramento temporal dos padrões de ^{227}Ac.....</i>	<i>14</i>
<i>A eficiência do canal 219 em diferentes matrizes</i>	<i>14</i>
<i>Experimento da umidade</i>	<i>15</i>
Resultados	15
<i>Monitoramento temporal dos padrões de ^{227}Ac.....</i>	<i>15</i>
<i>A eficiência do canal 219 com diferentes matrizes.....</i>	<i>17</i>
<i>Experimento da umidade</i>	<i>18</i>
Discussão.....	19
<i>Monitoramento das atividades dos padrões.....</i>	<i>19</i>
<i>A eficiência no canal 219 em diferentes matrizes</i>	<i>21</i>
<i>Experimento da umidade</i>	<i>22</i>
Conclusão	24
Capítulo II. O uso de cartuchos acrílicos não impregnados para determinação de ^{224}Ra e ^{228}Th particulado através de um Sistema de Coincidências Atrasadas	25
Resumo.....	26
Abstract	27
Introdução.....	28

Materiais e Métodos	30
<i>Preparação dos meios impregnados com MnO₂</i>	30
<i>Preparação dos padrões do RaDeCC</i>	30
<i>Amostragem e Análise</i>	31
²²⁴ Ra e ²²⁸ Th dissolvido e particulado	33
Resultados	34
<i>Eficiência de Extração do ²²⁴Ra e ²²⁸Th dissolvido</i>	34
²²⁴ Ra e ²²⁸ Th nas fases dissolvida e particulada	35
Discussão	36
<i>Eficiência de extração de ²²⁴Ra e ²²⁸Th da fase dissolvida</i>	36
²²⁴ Ra e ²²⁸ Th nas frações dissolvida e particulada	37
Conclusão	40
Capítulo III. O Estudo da Descarga de Água Subterrânea na América do Sul	41
Resumo	42
Abstract	43
Introdução	44
O que é Descarga de Água Subterrânea?	45
Perspectiva Histórica	46
Investigação da DAS	48
Investigação da Descarga de Água Subterrânea na América do Sul	49
<i>Estudos da DAS na Costa Peruana</i>	52
<i>A DAS na costa de Suriname</i>	54
<i>A DAS na Costa Brasileira</i>	54
A investigação da DAS no Nordeste Brasileiro	54
Investigação da DAS no Sudeste do Brasil	55
Investigação da DAS no sul do Brasil	56
<i>A DAS na Costa Chilena</i>	58
<i>A DAS na Costa Argentina</i>	59
Considerações Finais	59
Capítulo IV. A Descarga de Água Subterrânea para a Plataforma Contiental do Sul do Brasil	62
Resumo	63
Abstract	64
Introdução	65
Materiais e Métodos	66
<i>Área de estudo</i>	66
<i>Coleta e Análise</i>	68
<i>Estimativa do coeficiente de difusão turbulenta (Kh)</i>	69
Resultados e Discussão	71
<i>Salinidade e Temperatura da Água Superficial</i>	71

<i>Distribuição dos Isótopos de Rádio curta-vida na Água Superficial</i>	71
<i>Estimativa da Descarga de Água Subterrânea</i>	75
<i>Input de nutrientes via SGD</i>	77
<i>Aporte de nutriente via DAS comparado aos rios da região</i>	79
Conclusão	80
Considerações Finais	82
Referências	84
Anexo I. Dados Físico-químicos e dos isótopos naturais de Rádio curta vida obtidos do estuário subterrâneo nos dois períodos amostrados	98
Anexo II. Dados Físico-químicos e dos isótopos naturais de Rádio curta vida obtidos a partir dos quatro cruzeiros INCT	99

Lista de Figuras

Figura I.1: Variação das taxas de contagem no canal 219 para os diferentes padrões de ^{223}Ra feitos com meios impregnados com MnO_2 ao longo de 80 dias (A) e (B) 134 dias após a preparação.	16
Figura I.2: Taxas de contagem no canal 220 para os padrões em (A) fibra acrílica (F1-F4B) e (B) cartucho acrílico (AC1B) em função da umidade.	18
Figura I.3 Taxas de contagem no canal 219 para os padrões preparados em (A) fibra acrílica (F1-5A), (B) cartuchos de celulose (CC1) e (C) cartuchos acrílicos (AC1A, AC3A e AC4A) em função da umidade. O eixo à direita em C corresponde ao padrão AC1A.	19
Figura II.1 Mapa da área de estudo (Mar do Norte), com as estações amostradas (de #1 a #9) em Junho de 2015. A figura apresentada foi preparada com o software Ocean Data View (Schlitzer, 2017), de distribuição gratuita.	32
Figura II.2 Atividades (e incertezas associadas) de ^{224}Ra dissolvido em excesso (A1), ^{228}Th dissolvido (A2), ^{224}Ra (B1) e ^{228}Th (B2) particulado, em $\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$	36
Figura III.1 Representação esquemática da Descarga de Água Subterrânea (DAS).	44
Figura III.2 Localização das investigações da Descarga de Água Subterrânea (DAS) realizadas na América do Sul (software Ocean Data View, distribuído gratuitamente). Os círculos brancos indicam os locais onde as estimativas quantitativas da DAS foram conduzidas.	53
Figura IV.1 Região na qual a área de estudo (quadrado pontilhado) está inserida. As principais reservas hídricas superficiais estão indicadas.	67
Figura IV.2 Pontos amostrados durante os cruzeiros INCT em janeiro de 2013 e julho de 2014 na região norte da área de estudo (triângulos) e em janeiro e julho de 2015 na região sul (círculos).	69

Figura 0.3 Exemplo de gráfico utilizado na estimativa do Kh que apresenta o logaritmo neperiano da atividade de ^{224}Ra em função da distância da costa.70

Figura IV.4 Atividade de (A) ^{224}Ra e (B) ^{223}Ra versus salinidade para os quatro cruzeiros INCT. Os coeficientes de correlação de Spearman (R^2) também estão apresentados e seguem os padrões de cores das séries.....73

Lista de Tabelas

Tabela I.1 Procedimento de preparação dos padrões em diferentes meios impregnados com MnO ₂	13
Tabela I.2: Média das eficiências do canal 219 (Eff.219) para as fibras acrílicas (F4A e F5A), cartuchos acrílicos (AC1A, AC3A e AC4A) e cartuchos de celulose (CC1A, CC3A e CC4A).	17
Tabela II.1 Dados das amostras de água costeira da região sul do Mar do Norte e a eficiência de extração dos cartuchos impregnados com MnO ₂	35
Tabela III.1 Investigações da Descarga de Água Subterrânea (DAS) na América do Sul.....	51
Tabela IV.1 Médias das atividades de ²²³ Ra e ²²⁴ Ra na água subterrânea da região norte da área de estudo em janeiro de 2013 e julho de 2014.	75
Tabela IV.2 Estimativa da Descarga de Água Subterrânea para as regiões norte e sul da área de estudo em períodos de baixa (novembro, maio e janeiro) e alta (setembro e julho) pluviosidade.....	76
Tabela IV.3 Aportes de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), fósforo isorgânico dissolvido (PID) e silício reativo dissolvido (SiRD) via descarga de água subterrânea (DAS) nas regiões norte e sul, em período de alta pluviosidade (julho) e baixa pluviosidade (janeiro).	79
Tabela IV.4 Estimativas dos aportes de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), fósforo inorgânico dissolvido (PID) e silício reativo dissolvido (SiRD) via descarga de água subterrânea (DAS), descarga da Lagoa dos Patos e do Rio da Prata.	80

Lista de Siglas

ASTP - Água Subtropical de Plataforma

DAS - Descarga de Água Subterrânea

IAEA - *International Atomic Energy Agency*

INCT - Mar / COI Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia / Centro de Oceanografia Integrada

MINCyT - *Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva*

NE - Nordeste

NID - Nitrogênio Inorgânico Dissolvido

PID - Fósforo Inorgânico Dissolvido

PRP - Pluma do Rio da Prata

RaDeCC - *Radium Delayed Coincidence Counting*

SCOR - *Scientific Committee on Ocean Research*

SiRD - Silício Reativo Dissolvido

SPM - Material particulado em suspensão

UNESCO - *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation*

Resumo

Este trabalho teve por objetivo contribuir no avanço metodológico voltado à determinação dos isótopos de Rádio curta-vida, bem como na investigação da Descarga de Água Subterrânea (DAS) para a Plataforma Continental do Sul do Brasil. O estudo foi dividido em quatro capítulos independentes, mas interligados, apresentados sob a forma de artigos que abordam:

- (I) a preparação de padrões estáveis de ^{223}Ra e ^{224}Ra e o efeito da umidade na emissão de ^{219}Rn e ^{220}Rn de vários tipos de meios impregnados com MnO_2 nas medidas via sistema de coincidências atrasadas (Radium Delayed Coincidence Counter – RaDeCC);
- (II) o uso de cartuchos acrílicos impregnados com MnO_2 e não impregnados para determinação de ^{224}Ra e ^{228}Th através do RaDeCC;
- (III) o estado da arte do estudo da DAS na América do Sul;
- (IV) a DAS para a Plataforma Continental do Sul do Brasil.

Concluiu-se que: (i) os meios utilizados na concentração dos isótopos naturais de Rádio (i.e., fibra acrílica, cartucho acrílico e cartucho de celulose são distintamente afetados pela umidade e que essa deve estar entre 30 e 80% para garantir a máxima eficiência nas medições via RaDeCC; (ii) o uso do RaDeCC pode ser utilizado para medições confiáveis de ^{224}Ra e ^{228}Th permutável na fração particulada; (iii) que a revisão da DAS na América do Sul evidenciou que, apesar de escassos, os estudos existentes indicam a sua importância para os processos oceanográficos e aponta *hot spots* para futuros estudos e (iv) indica que a DAS para a plataforma continental do sul do Brasil representa um processo de impacto biogeoquímico comparável àquele associado ao Sistema Patos-Mirim em termos de aporte de nutrientes.

Palavras-chave: RaDeCC, Rádio curta-vida, nutrientes, Oceano Atlântico Sul.

Abstract

The main goal of this study was to contribute to the knowledge on both the short-lived Radium determination method, and on the study of Submarine Groundwater Discharge (SGD) to the Continental Shelf of Southern Brazil. This work is divided into four chapters, presented as independent articles on:

- (I) The preparation of stable ^{223}Ra and ^{224}Ra standards, and the effect of moisture on the emanation of ^{219}Rn and ^{220}Rn from various MnO_2 -coated media in measurements by Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC);
- (II) The application of uncoated and MnO_2 -coated acrylic cartridges for measurements of particulate and dissolved ^{224}Ra and ^{228}Th by means of a Delayed Coincidence Counter;
- (III) The state of art on SGD in South America;
- (IV) SGD to the Continental Shelf of Southern Brazil.

It was concluded that: (i) the media used to concentrate the natural Radium isotopes (i.e acrylic fiber, acrylic cartridge and cellulose cartridge) are affected differently by their moisture content, and that moisture contents between 30 and 80% generate an optimal ^{219}Rn and ^{220}Rn emanation efficiency; (ii) RaDeCC can be applied for the measurement of particulate ^{224}Ra and exchangeable ^{228}Th ; (iii) although SGD investigation remains scarce in many areas in South America, this process is of great biogeochemical impact to the surrounding ocean; (iv) SGD to the Continental Shelf of Southern Brazil represents a process of biogeochemical impact comparable to the Patos-Mirim riverine system in terms of nutrient input.

Keywords: RaDeCC, short-lived radium, nutrients, South Atlantic Ocean.

Introdução Geral

A Descarga de Água Subterrânea (DAS) corresponde à contribuição oculta de água e material associado para o oceano, através da interface continente-oceano. O termo vem do inglês, “*Submarine Groundwater Discharge (SGD)*”, cuja tradução mais correta seria “Descarga Submarina de Água Subterrânea”. Entretanto, por uma questão de simplicidade, esse processo é aqui reportado como “Descarga de Água Subterrânea (DAS)”.

A DAS foi definida como “todo e qualquer fluxo de água subterrânea continental para o oceano, através do leito marinho” e compreende tanto a advecção de água doce como a de água marinha recirculada (Burnett et al., 2003). Globalmente, esse processo vem sendo intensamente investigado e, ainda assim, novas conclusões são obtidas a todo o tempo. Na América do Sul, a DAS começou a ser investigada há menos de duas décadas. Desde então, muito se compreendeu sobre o processo. Porém, existe ainda muito a ser investigado (Paiva and Niencheski, 2018).

Hoje a DAS é reconhecida como um componente importante do ciclo hidrológico global. Isso porque, além fazer parte do processo de ciclagem de água ao redor do planeta, a DAS pode contribuir com a fertilidade dos oceanos (Moore, 2010).

Ocorre que a concentração de alguns elementos (e.g., nitrogênio, ferro e silício) na água subterrânea, eventualmente aportada para o oceano através do leito marinho, é bastante elevada (ordens de magnitude superior às águas superficiais). Esse aporte fornece para os oceanos, entre outros elementos, os nutrientes necessários para o crescimento de microalgas e demais organismos autotróficos os quais servirão, então, de base para a cadeia trófica marinha.

A detecção e estimativa da DAS tem sido realizada a partir de técnicas que abordam, por exemplo, as medidas diretas do balanço de água continental, o uso de traçadores geoquímicos e imageamento por satélite. Dentre essas técnicas, o uso de isótopos naturais de Rádio (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra) tem se mostrado bastante promissor, dada a facilidade

de aplicação do método em diferentes ambientes marinhos (Burnett et al., 2006; Moore, 2008).

Os isótopos naturais de Rádio são continuamente adicionados ao mar, apresentam um comportamento conservativo, são altamente enriquecidos nas águas subterrâneas e seus tempos de meia-vida abrangem um grande intervalo de tempo (entre dias a milhares de anos). Por isso, esses isótopos configuram excelentes traçadores de uma série de processos no oceano (Moore, 1996b).

No entanto, a determinação dos isótopos de Rádio na água do mar é complexa. Dada as baixas atividades dos mesmos nesse ambiente, a determinação desses isótopos no oceano via sistema de coincidência atrasada requer a pré-concentração de grandes volumes de amostras. Como esse procedimento demanda tempo, a comunidade científica internacional vem trabalhando na otimização do método garantindo, assim, metodologias menos laboriosas (Maiti et al., 2014).

Recentemente, novos meios de pré-concentração de Rádio e demais elementos associados (e.g., isótopos de Tório e Actínio) foram testados e vêm sendo utilizados (Henderson et al., 2012). Esses meios de pré-concentração permitem maior celeridade na filtração de grandes volumes de amostra e, conseqüentemente, na determinação dos isótopos de Rádio curta vida (i.e. ^{223}Ra e ^{224}Ra) via RaDeCC. Entretanto, alguns testes complementares relativos às determinações de ^{223}Ra e ^{224}Ra por essa via são ainda necessários, como o efeito da umidade dos meios na eficiência dos sistemas RaDeCC. Além disso, a aplicação do método baseado no sistema de coincidências atrasadas para a determinação de outros traçadores (e.g., ^{228}Th e ^{227}Ac), pode encorajar o uso dos mesmos na investigação de outros processos importantes no oceano como, por exemplo, a ciclagem de partículas.

Nesse contexto, esse trabalho aborda (i) testes metodológicos voltados à determinação dos isótopos de Rádio curta-vida; (ii) a aplicação do método baseado em sistema de coincidências atrasadas para a determinação de ^{224}Ra e ^{228}Th na fase

particulada; (iii) o estado da arte dos estudos da DAS na América do Sul e (iv) a estimativa da DAS para a Plataforma Continental do Sul do Brasil.

Capítulo I. Preparação de padrões estáveis de ^{223}Ra e ^{224}Ra e o efeito da umidade na emissão de ^{219}Rn e ^{220}Rn de vários tipos de meios impregnados com MnO_2

Resumo

Medidas acuradas de ^{223}Ra via sistema de coincidência atrasada (Radium Delayed Coincidence Counting - RaDeCC) são dependentes da umidade do meio em que é concentrado e da calibração adequada do sistema. Neste estudo, padrões de ^{223}Ra foram preparados em vários meios impregnados com MnO_2 : fibra acrílica (F), cartuchos acrílicos (AC) e cartuchos de celulose (CC) e medidos no RaDeCC em função da umidade e do tempo decorrido desde a preparação dos padrões. As eficiências do canal 219 (^{219}Eff) diferem entre os diferentes tipos de meio. Em média, os valores de ^{219}Eff foi igual a 0.75 para as fibras, 0.64 para os cartuchos de celulose e 0.41 para os cartuchos acrílicos, possivelmente em função da diminuição da porosidade dos meios (F>CC>AC). O intervalo de umidade em que a eficiência de emissão é ótima também varia entre os diferentes tipos de meio. Considerando-se todos os meios testados, a eficiência de emissão é ótima sob um intervalo de umidade entre 30 a 80% ($\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{meio}}$). Não foi observada diminuição significativa das taxas de contagens dos padrões ao longo do tempo, o que sugere que o pré-tratamento dos meios com água do mar livre de Rádio até que o pH se estabilize antes da adição do spike garante a estabilidade do padrão de ^{223}Ra .

Palavra-chave: RaDeCC, análise de Rádio, cartuchos impregnados.

Abstract

Accurate measurements of ^{223}Ra by Radium Delayed Coincidence Counting (RaDeCC) are dependent on the moisture content of the media and the proper calibration of the system. In this study, ^{223}Ra standards were prepared on several MnO_2 coated media: acrylic fiber (F), acrylic cartridges (AC), and cellulose cartridges (CC), and measured in RaDeCC as a function of the water content, and the time after the standards preparation. The efficiency on the 219 channel differs for different types of media. In average, ^{219}Eff was found to be 0.75 for F, 0.64 for CC, and 0.41 for AC, possibly due to the decrease of media porosity ($F > CC > AC$). The water content interval in which the optimum emanation efficiency is achieved varies for different types of MnO_2 -coated media. Considering all three types of media tested (i.e., F, AC and CC), an optimal ^{219}Rn emanation efficiency is achieved under a water content between 30 to 80% ($\text{g}_{\text{water}} / \text{g}_{\text{media}}$). No significant decrease in the count rates of the standards was observed over time, which suggests that presoaking the media in seawater until the pH stabilizes before adding the spike may guarantee the stability of ^{223}Ra standards.

Keywords: RaDeCC, Radium analysis, MnO_2 -cartridges

Introdução

Os isótopos naturais de Rádio de curta vida, ^{223}Ra (meia-vida = 11.4 dias) e ^{224}Ra (meia vida = 3.66 dias), fornecem informações valiosas sobre os processos de mistura estuarina, a Descarga de Água Subterrânea e sobre as interações entre sedimento e coluna d'água (Rutgers van der Loeff and Moore, 1999). A medida desses isótopos naturais tem sido facilitada desde a comercialização de um Sistema de Coincidências Atrasadas para Detecção dos Isótopos de Rádio (Radium Delayed Coincidence Counter – RaDeCC), baseado nos estudos pretéritos de Giffin et al. (1963).

As medidas de isótopos de Rádio via RaDeCC foram primeiramente descritas por Moore and Arnold (1996). Desde então, esta técnica tornou-se o estado da arte para a determinação de isótopos naturais de Rádio curta vida (Moore, 2008) e vem crescentemente sendo adaptada para a determinação de ^{227}Ac , ^{226}Ra e ^{228}Th em água e outras matrizes (Cai et al., 2012; Geibert et al., 2008; Maiti et al., 2014; Peterson et al., 2009).

A determinação desses isótopos em água do mar via RaDeCC requer a pré-concentração de grandes volumes de amostra (da ordem de centenas a milhares de litros), tipicamente a partir 'da filtragem lenta da amostra ($< 1 \text{ L min}^{-1}$) em fibras acrílicas impregnadas de MnO_2 . A coleta de grandes volumes de água do mar a partir de navios de pesquisa é frequentemente problemática, especialmente quando águas profundas são consideradas. Assim, várias técnicas vêm sendo testadas com o objetivo de otimizar a coleta de grandes volumes de amostra (Bourquin et al., 2008). As técnicas mais recentes (os cartuchos acrílicos ou de celulose impregnados com MnO_2) são capazes de pré-concentrar as amostras até oito vezes mais rápido que os métodos previamente implementados (Henderson et al., 2012).

As medidas via RaDeCC são baseadas na adsorção quantitativa dos isótopos de Rádio (i.e., adsorção dos isótopos de Rádio e seus isótopos pais) em um meio impregnado de MnO_2 . Após a pré-concentração da amostra, esse meio impregnado com MnO_2 é lavado para remoção de sal, parcialmente seco e inserido em sistema fechado, com circulação de

Hélio. Como as séries de decaimento de todos os isótopos naturais de Rádío incluem um isótopo de Radônio, o gás Hélio é circulado através dos meios impregnados com MnO_2 para carrear ^{219}Rn e ^{220}Rn (gerados a partir do decaimento do ^{223}Ra e ^{224}Ra , respectivamente) até a câmara de cintilação, onde as partículas alfa oriundas do decaimento do Radônio (e isótopos filhos) são detectadas (Geibert et al., 2013; Moore and Arnold, 1996).

O conteúdo de água (umidade) dos meios impregnados com MnO_2 afeta a emissão de Radônio dos mesmos. Os meios impregnados com MnO_2 são mantidos úmidos para que o ^{219}Rn (meia-vida = 3.96 s) e ^{220}Rn (meia-vida = 55.6 s) que ricocheteiam quando do decaimento de seus isótopos-pai sejam trapeados por um filme de água, antes que penetrem em alguma parte adjacente do meio ou em uma partícula de MnO_2 (Moore and Cai, 2013).

O efeito da umidade na emissão de ^{220}Rn das fibras acrílicas impregnadas em MnO_2 foi previamente testado (Garcia-Solsona et al., 2008; Sun and Torgersen, 1998). Porém, o efeito da umidade na emissão de ^{219}Rn das fibras acrílicas impregnadas com MnO_2 e na emissão de ^{219}Rn e ^{220}Rn dos meios de pré-concentração alternativos (i.e. cartuchos acrílicos e de celulose) não foi testado até o presente.

Para se converter as contagens de ^{219}Rn e ^{220}Rn em valores quantitativos de ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{227}Ac e ^{228}Th , a eficiência do sistema RaDeCC tem de ser determinada. Tradicionalmente, esse processo envolve a medida de padrões (meios impregnados com MnO_2 contendo atividades conhecidas de ^{223}Ra e ^{224}Ra). A preparação de padrões de longa duração requer o uso de soluções contendo ^{223}Ra e ^{224}Ra em equilíbrio radioativo com seus isótopos pais e avós, i.e. ^{227}Ac ($T_{1/2} = 21.77$ anos) e ^{228}Th ($T_{1/2} = 1.91$ anos) ou ^{232}Th ($T_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}$ anos) em equilíbrio com os isótopos-filho (Scholten et al., 2010), e a adsorção quantitativa do Rádío e demais radionuclídeos da cadeia de decaimento no meio impregnado com MnO_2 .

Diferentes técnicas de preparação de padrões em meio impregnado com MnO_2 tem sido descritas (Dimova et al., 2008; Henderson et al., 2012). Enquanto os padrões de ^{232}Th têm se mostrado extremamente estável, uma diminuição sistemática na atividade aparente

dos padrões de ^{227}Ac com o tempo tem sido sistematicamente reportada (Scholten et al., 2010). Esse fato tem levado a comunidade científica a buscar métodos alternativos de calibração do RaDeCC para as medidas de ^{223}Ra , como a partir de equações matemáticas (Moore and Cai, 2013).

Neste estudo, foram preparados padrões em vários tipos de meio impregnados com MnO_2 e investigado a influência da umidade dos meios na eficiência de emissão de ^{219}Rn e ^{220}Rn . Adicionalmente, apresenta-se um método para o preparo de padrões estáveis de ^{227}Ac , além da variabilidade da eficiência do canal 219 de acordo com o tipo de meio utilizado.

Materiais e Métodos

Foi conduzido um experimento (aqui denominado “experimento da umidade”) para verificar o intervalo de umidade no qual a eficiência de emissão do ^{220}Rn e ^{219}Rn se mantém ótima para três tipos de meio impregnados em MnO_2 : cartucho acrílicos, cartucho de celulose e fibra acrílica.

Para verificar a estabilidade dos três tipos de padrão de ^{223}Ra (em equilíbrio com ^{227}Ac), as taxas de contagem foram monitoradas desde logo após a preparação dos padrões até seis meses após. Além disso, para garantir que não houve mudanças significativas nos sistemas RaDeCC utilizados durante os experimentos, as eficiências dos contadores foram também monitoradas utilizando-se um padrão de fibra acrílica impregnada com MnO_2 bem estabelecido. Os resultados apresentados neste capítulo foram produzidos parte no *Alfred-Wegener Institute for Polar and Marine Research* (AWI, Bremerhaven, Alemanha) e parte no Laboratório de Geoquímica da *University of South Carolina* (Columbia, EUA).

Preparação dos meios impregnados com MnO_2

As fibras acrílicas (aproximadamente 10 g), os cartuchos acrílicos (CUNO 3M; 7.5 cm length) e os cartuchos de celulose (CUNO; 11.8 cm length) foram impregnados com MnO_2 , seguindo o procedimento descrito em (Henderson et al., 2012). As fibras foram previamente mergulhadas em água livre de Rádio (ALR) e os cartuchos foram lavados (por

bombeamento) com ALR. Os meios (fibra e cartuchos) foram então mergulhados e mantidos por quarenta e seis horas em uma solução de 0.5 M KMnO_4 . Depois de retirados da solução, os meios foram secos em temperatura ambiente por uma noite e o excesso de KMnO_4 foi removido com ALR até que o efluente estivesse incolor.

Pela cor interna dos cartuchos, notou-se que o bombeamento de ALR através do cartucho antes da imersão em solução de KMnO_4 (ao invés de mergulhá-los em ALR, como sugerido por Henderson et al. (2012) produz uma distribuição mais uniforme de MnO_2 , o que pode resultar em maiores eficiências de Rádio.

Preparação dos padrões do RaDeCC

Dois cartuchos acrílicos impregnados com MnO_2 (AC1A e AC1B) foram preparados por imersão (tabela I.1), conforme descrito em Henderson et al. (2012). Sucintamente, os cartuchos foram repetidamente mergulhados em água do mar filtrada e livre de Rádio (AMLR) até que o pH da solução estivesse estabilizado (~ 8.0). *Spikes* de uma solução estoque de ^{232}Th com os isótopos-filho (^{228}Ra , ^{228}Th , and ^{224}Ra) em equilíbrio foram diretamente adicionados a duas embalagens plásticas (tipo ziplock, com 1 L de capacidade) contendo os cartuchos e 300 mL de AMLR cada. O pH foi ajustado a 8.5 por adição de solução de Carbonato de Sódio. Os cartuchos foram mantidos nessa solução por 96 horas sob agitação esporádica, depois secas em temperatura ambiente ($\sim 24^\circ\text{C}$) por 24 horas, lavadas com 500 mL de ALR (pH ajustado em 8.5) e secas em estufa a (60°C) para a determinação do peso seco (± 0.05 g).

Vários tipos de meio impregnados com MnO_2 foram adicionalmente preparados (tabela I.1). Depois de secos em estufa (60°C), os meios impregnados foram pesados até peso constante para determinação do peso constante (± 0.05 g), repetidamente submersos em AMLR até que o pH se estabilizasse (~ 7.5). *Spikes* calibrados de ^{227}Ac com ^{223}Ra em equilíbrio foram diretamente adicionados a quatro *cubainers* (4 L de capacidade) preenchidos com 1.8 L de AMLR. O pH da AMLR se manteve estável em 7.5. As soluções foram imediatamente filtradas (filtração por gravidade) seis vezes através de cartuchos de

celulose impregnados com MnO₂ (CC1A, CC2A, CC3A, CC4A), cartuchos de acrílico impregnados com MnO₂ (AC2A) e fibras acrílicas impregnadas com MnO₂ (F1 a F5A).

Entretanto, devido ao encaixe indevido de um cartucho acrílico (AC2A) e um cartucho de celulose (CC2A) em seus suportes, os isótopos ²²⁷Ac e ²²³Ra não foram adsorvidos quantitativamente nesses cartuchos. Assim, esses padrões não foram considerados nos experimentos.

Tabela I.1 Procedimento de preparação dos padrões em diferentes meios impregnados com MnO₂

Identificação	Meio	Spikes	Adição do Spike	Observação
AC1A	CA	²²⁷ Ac	Imersão	
AC1B	CA	²³² Th	Imersão	
F1A	FA	²²⁷ Ac	Filtração por gravidade	
F2A	FA	²²⁷ Ac	Filtração por gravidade	
F3A	FA	²²⁷ Ac	Imersão	
F4A	FA	²²⁷ Ac	Filtração por gravidade	
F5A	FA	²²⁷ Ac	Filtração por gravidade	
F1B	FA	Sample	Filtração por gravidade	
F2B	FA	Sample	Filtração por gravidade	
F3B	FA	Sample	Filtração por gravidade	
F4B	FA	Sample	Filtração por gravidade	
AC2A	CA	²²⁷ Ac	Filtração por gravidade	Sem adsorção quantitativa
AC3A	CA	²²⁷ Ac	Adição lenta	
AC4A	CA	²²⁷ Ac	Adição lenta	
CC1A	CC	²²⁷ Ac	Filtração por gravidade	
CC2A	CC	²²⁷ Ac	Filtração por gravidade	Sem adsorção quantitativa
CC3A	CC	²²⁷ Ac	Filtração por gravidade	
CC4A	CC	²²⁷ Ac	Filtração por gravidade	

CA = cartucho acrílico; CC = cartucho de celulose e FA = fibra acrílica.

Foram preparados padrões adicionais (adição lenta) em cartuchos acrílicos (AC3A e AC4A) através da adição de *spikes* de ²²⁷Ac com ²²³Ra em equilíbrio. Esses *spikes* foram

adicionados a dois béquers (0.5 L de capacidade) preenchidos com 0.2 L de AMLR (o pH foi ajustado a 8.0 com adição de NH_4OH) e, então, as soluções foram lentamente gotejadas nos cartuchos acrílicos impregnados com MnO_2 (cujos pesos secos haviam sido previamente determinados).

Os padrões adicionais foram lavados com ALR para remoção do sal e parcialmente secos com ar comprimido (exceto AC1A e AC1B, que foram secos em estufa).

Salienta-se que F1B a F4B são amostras de água do mar (coletadas previamente do Mar de Wadden) lidas sob um intervalo de umidade e aqui tratadas como “padrões de ^{224}Ra ” apenas por simplicidade.

Monitoramento temporal dos padrões de ^{227}Ac

Para que fosse determinado se a adsorção dos traçadores, ^{223}Ra e ^{227}Ac , foi quantitativa durante a preparação dos padrões em meios impregnados com MnO_2 (i.e., se as atividades de ^{223}Ra são estáveis ao longo do tempo), os padrões AC1A, AC3A, AC4A, CC1A e F4A foram monitorados temporalmente. Desde logo após a preparação, esses padrões foram repetidamente contados no RaDeCC por até quatro meses. Durante esse monitoramento, a umidade foi mantida entre 30 e 80% e cada um dos padrões foi contado utilizando-se o mesmo contador. Todos os resultados foram corrigidos pela perda por decaimento de ^{227}Ac e as médias diárias foram calculadas.

A eficiência do canal 219 em diferentes matrizes

Com o objetivo de determinar se a eficiência do canal 219 é diferente para cada tipo de meio utilizado (fibra acrílica, cartucho acrílico e cartucho de celulose), foi calculada a eficiência do canal 219 em cada sistema utilizando-se os padrões AC1A, AC3A, AC4A, CC1A, CC3A, CC4A, F4A e F5A. Foram considerados para o cálculo várias medidas de cada padrão (sob umidade adequada), a massa do *spike* (Solução A) adicionada a cada padrão e a atividade do *spike* (108.6 dpm g^{-1} , determinada em dezembro de 2017), conforme descrito em Garcia-Solsona et al. (2008).

Experimento da umidade

As taxas de contagem em função da umidade, i.e. massa de água por massa de meio (fibra ou cartucho), de cada padrão foi determinada no RaDeCC. Com vistas à obtenção de um filme homogêneo, primeiramente tentou-se a passagem de vapor d'água sob os padrões para o ajuste da umidade, conforme descrito em Sun e Torgersen (1998). No entanto, a água condensou e aderiu nos conectores de entrada dos suportes antes que atingisse os padrões, cujas massas não foram alteradas. Assim, uma quantidade de ALR equivalente a 5% ao peso seco de cada cartucho foi adicionada diretamente aos padrões AC1A e AC1B a cada leitura. Para os padrões adicionais (AC3A, AC4A, CC1A, F1-4A, F1-4B), a umidade foi ajustada tanto por adição direta de ALR, como por secagem em estufa a 60 °C.

Após o ajuste da umidade, os padrões foram pesados (± 0.05 g) para o cálculo do percentual de umidade e cada padrão foi colocado em seu respectivo suporte e contado no RaDeCC. As medidas foram conduzidas de acordo com o procedimento descrito em Moore and Arnold (1996) e Moore (2008). O umedecimento dos padrões foi conduzido até que gotas de água pudessem ser vistas na entrada das câmaras de contagem do RaDeCC, o que ocorreu com 100% de umidade para os cartuchos acrílicos, 150% para os cartuchos de celulose e 200% para as fibras acrílicas. Durante o experimento foram utilizados oito contadores, tendo sido as contagens de um mesmo padrão (conduzidas dentro de 15 dias após a preparação) sempre realizadas no mesmo detector. Todos os resultados foram corrigidos pela perda por decaimento de ^{227}Ac .

Resultados

Monitoramento temporal dos padrões de ^{227}Ac

A variação temporal das taxas de contagem no canal 219 está apresentada na figura I.1A para os padrões AC3A, AC4A, CC1A e F4A. Considerando os quatro padrões, a diferença nas taxas de contagem (tanto aumento, como diminuição) foi em média igual a 8%. O padrão AC1A, monitorado ao longo de quatro meses, teve uma variação da taxa de contagem menor do que 10% (Fig.I.1B). Durante os experimentos, a eficiência dos contadores foi determinada e a variação foi em média menor do que 5%.

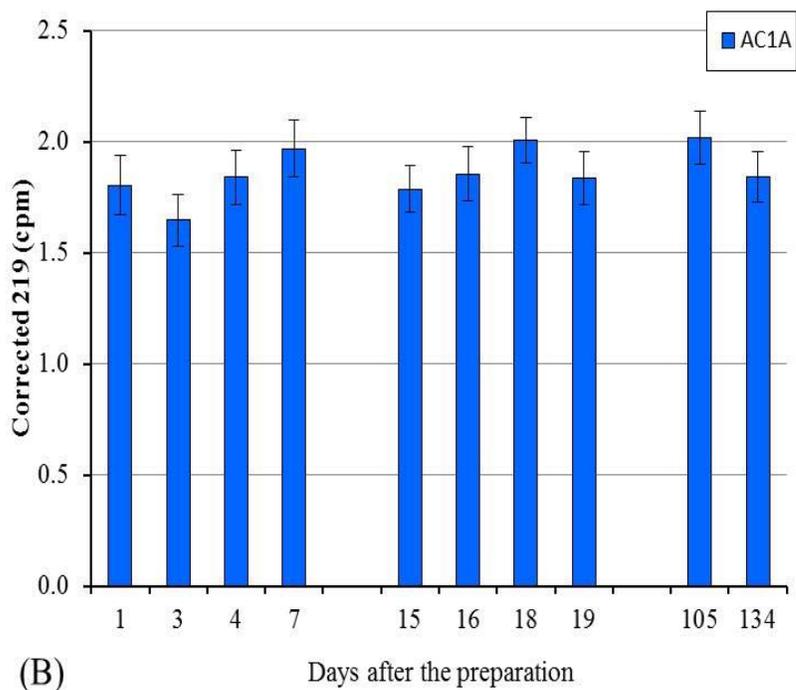
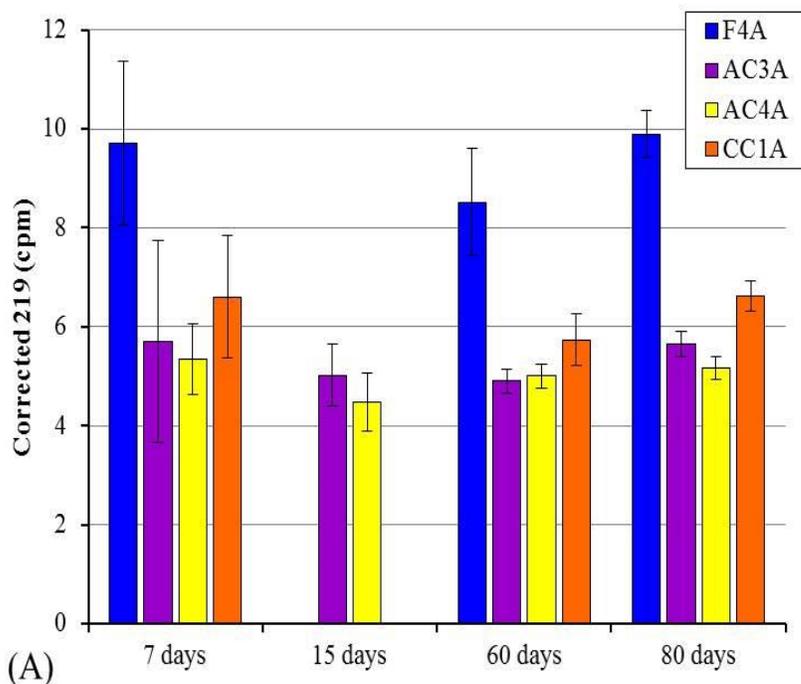


Figura I.1:Variação das taxas de contagem no canal 219 para os diferentes padrões de ^{223}Ra feitos com meios impregnados com MnO_2 ao longo de 80 dias (A) e (B) 134 dias após a preparação.

A eficiência do canal 219 com diferentes matrizes

As eficiências de cada canal referem-se à quantidade dos isótopos (contidos em cada padrão) que pode ser detectado pelos sistemas RaDeCC. A tabela I.2 apresenta as eficiências do canal 219 para cada padrão. Em média, as eficiências dos sistemas utilizados foram $38 \pm 4\%$ para as fibras acrílicas (F4A e F5A), $21 \pm 4\%$ para os cartuchos acrílicos (AC1A, AC3A, AC4A) e $32 \pm 5\%$ para os cartuchos de celulose (CC1A, CC3A and CC4A).

Durante a realização desse experimento, foram utilizados seis sistemas detectores. Como a eficiência entre os detectores pode ser diferente, as razões entre as eficiências dos canais 219 e 220 (219/220Eff) foram também apresentadas. As maiores razões foram encontradas para as fibras acrílicas (~ 0.8), enquanto que as menores razões, para os cartuchos acrílicos (~ 0.4).

Tabela I.2: Média das eficiências do canal 219 (Eff.219) para as fibras acrílicas (F4A e F5A), cartuchos acrílicos (AC1A, AC3A e AC4A) e cartuchos de celulose (CC1A, CC3A e CC4A).

	Eff. 219 \pm DP	219/220 Eff.
F4A	0.38 ± 0.04	0.70
F5A	0.37 ± 0.03	0.80
AC1A	0.18 ± 0.02	0.40
AC3A	0.21 ± 0.02	0.40
AC4A	0.23 ± 0.04	0.42
CC1A	0.27 ± 0.02	0.59
CC3A	0.37 ± 0.02	0.68
CC4A	0.32 ± 0.01	0.66

*Av Eff.219 = eficiência média no canal 219; 219/220 Eff. = razão das eficiências no canal 219 e 220; DP = desvio padrão.

Experimento da umidade

As taxas de contagem de ^{224}Ra e ^{223}Ra em função da umidade dos padrões variou significativamente e de forma diferenciada para os diferentes tipos de meio impregnados com MnO_2 testados (Figuras I.2 e I.3). Neste estudo, as maiores variações em ambos os canais (220 e 219) foram encontradas para as fibras acrílicas.

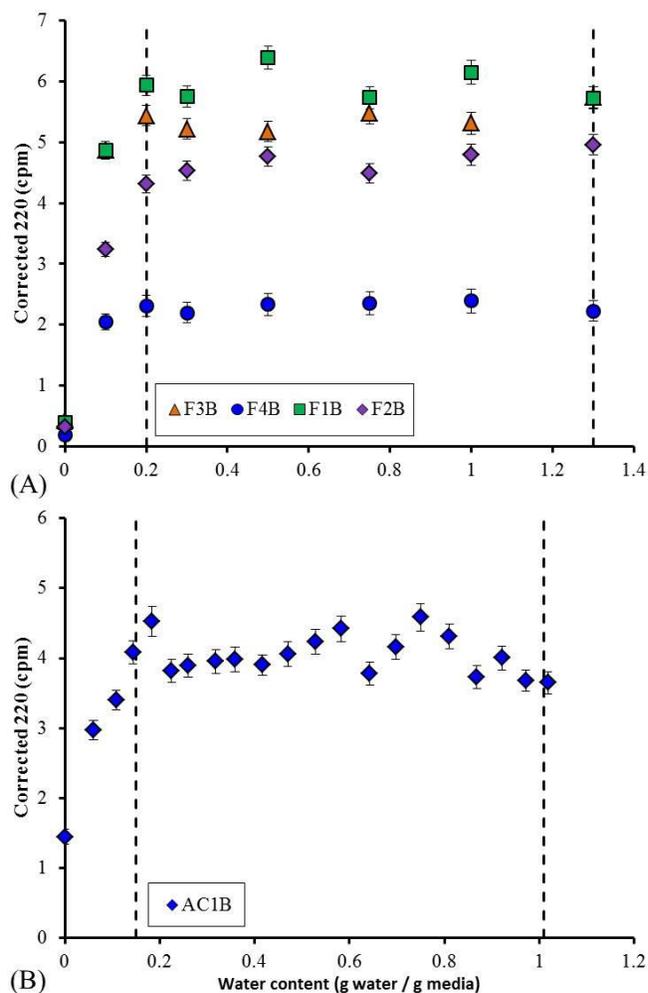


Figura I.2: Taxas de contagem no canal 220 para os padrões em (A) fibra acrílica (F1-F4B) e (B) cartucho acrílico (AC1B) em função da umidade.

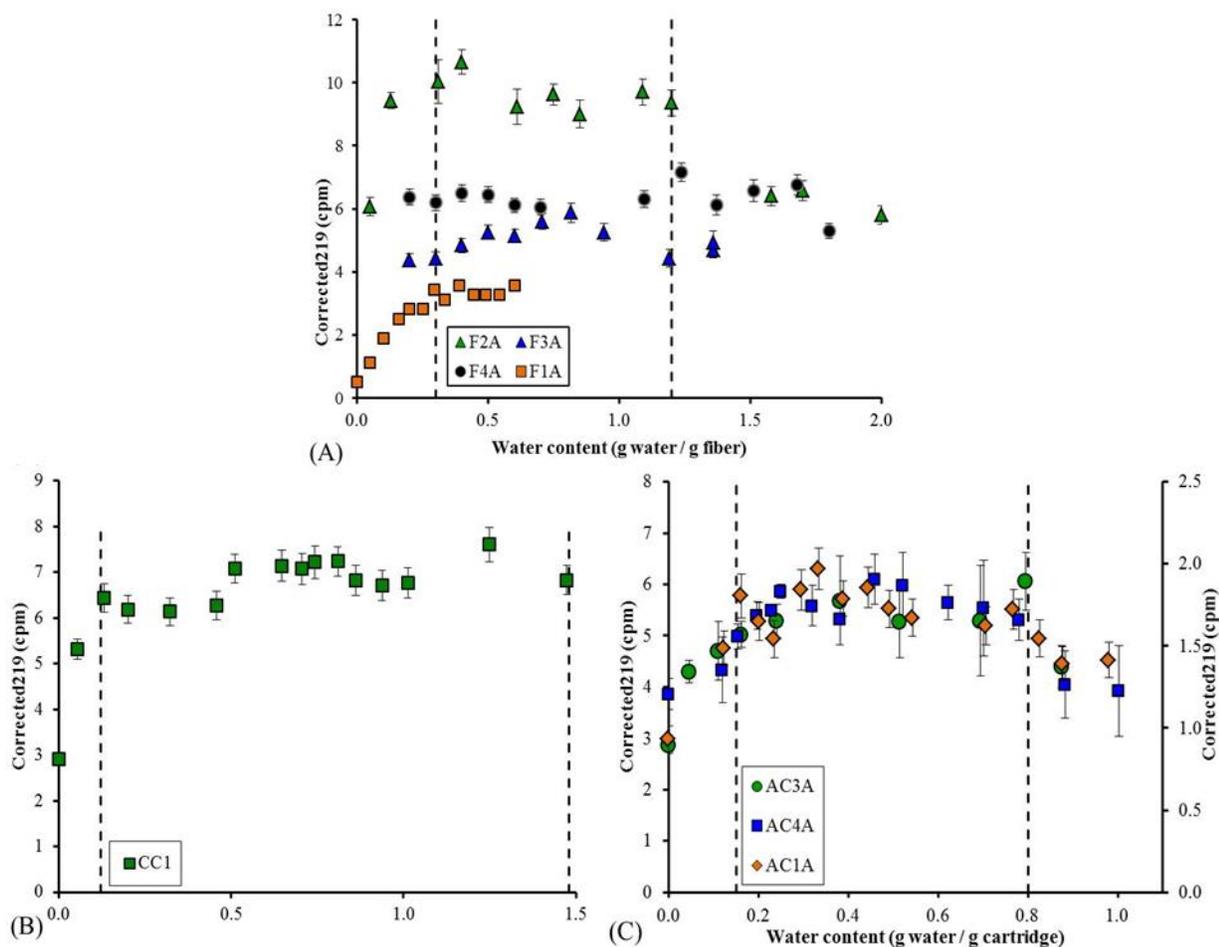


Figura I.3 Taxas de contagem no canal 219 para os padrões preparados em (A) fibra acrílica (F1-5A), (B) cartuchos de celulose (CC1) e (C) cartuchos acrílicos (AC1A, AC3A e AC4A) em função da umidade. O eixo à direita em C corresponde ao padrão AC1A.

Discussão

Monitoramento das atividades dos padrões

Quando todos os isótopos presentes na solução padrão (*spike*) estão em equilíbrio radioativo com seus isótopos pais e estes são quantitativamente adsorvidos pelos meios impregnados com MnO_2 , as taxas de contagem (corrigida pela perda do decaimento dos isótopos pais) devem permanecer constantes ao longo do tempo. De fato, as taxas de contagem dos padrões monitorados no canal 219 se mantiveram estáveis (considerando as

incertezas) ao longo dos 84 dias monitorados (Fig.I.1A), apesar do uso de diferentes métodos de adição dos padrões (Tab.I.1). Um padrão em cartucho acrílico (AC1A) foi monitorado ao longo de quatro meses e nenhuma diminuição significativa da taxa de contagem (considerando as incertezas) foi detectada (Fig.I.1B). Esses resultados sugerem que todos os isótopos correlatos foram eficientemente adsorvidos no meio impregnado com MnO_2 .

Scholten et al. (2010) observaram decréscimos significativos na atividade de ^{223}Ra dos padrões em fibra acrílica ao longo do tempo após a preparação. Esses autores não encontraram, através da análise das cinzas dos padrões de ^{223}Ra , nenhuma indicação de perda de ^{223}Ra em função do tempo de uso e manuseio dos padrões. Assim, essa diminuição da atividade detectável de ^{223}Ra nos padrões em fibra acrílica foi atribuída à redução da taxa de transferência de Radônio das fibras impregnadas com MnO_2 para o fluxo de Hélio do interior do RaDeCC, possivelmente em função da recristalização das fases de Mn amorfo em óxidos de manganês.

Até o presente, a forma de óxido de manganês impregnada nas fibras e cartuchos e o efeito da passagem do tempo na estrutura desse revestimento não foram reportados. Entretanto, é sabido que tanto a estabilidade do revestimento de MnO_2 quanto a reações de complexação em sua superfície são fortemente dependentes do pH (Baskaran et al., 2009b; Dimova et al., 2008; Moon et al., 2003).

Scholten et al. (2010) descreveram uma diminuição do pH da água de preparação dos padrões (água do mar livre de Rádio, cujo o pH chegou a menos de 6), o que não ocorreu durante a preparação dos padrões utilizados no presente estudo. Aparentemente, a única diferença entre os procedimentos adotados por Scholten et al. (2010) e aqueles descritos neste trabalho foi a preparação prévia dos meios impregnados com MnO_2 .

Neste estudo, as fibras e cartuchos foram repetidamente banhados em água do mar livre de Rádio até que o pH se mantivesse estável (~ 7.5). O procedimento para a preparação dos padrões para RaDeCC descrito em Moore (2008) menciona a necessidade de monitoramento (e correção) meticuloso do pH. Assim, é possível que a estabilização

prévia do pH das matrizes com as quais os padrões foram feitos estabiliza o revestimento de MnO_2 ao longo do tempo e, conseqüentemente, a taxa de transferência do Radônio para a corrente de Hélio do RaDeCC.

A eficiência no canal 219 em diferentes matrizes

Enquanto as eficiências foram relativamente estáveis entre os diferentes sistemas, as eficiências do canal 219 foi significativamente diferente entre os diferentes meios impregnados com MnO_2 (Tab.I.2). A eficiência do canal 219 utilizando-se as fibras acrílicas ($219/220\text{Eff} \sim 0.8$) foi maior do que aquelas encontradas utilizando-se os cartuchos de celulose e acrílico (Eff 219/220 em média igual a 0.6 e 0.4, respectivamente). Os cartuchos de celulose (CC1A, CC3A and CC4A) tiveram razões maiores que os cartuchos acrílicos (AC1A, AC3A and AC4A).

De acordo com Moore e Cai (2013), sistemas RaDeCC tradicionalmente têm a eficiência $^{219}\text{Rn} - ^{215}\text{Po}$ aproximadamente 9% menor do que a eficiência $^{220}\text{Rn} - ^{216}\text{Po}$. Isso ocorre em função do maior percentual de ^{219}Rn que decai fora da célula contadora, resultante da combinação dos efeitos do atraso e da constante da janela de tempo, além do “volume morto” existente antes da chegada à célula contadora.

A probabilidade de ambos ^{219}Rn e ^{220}Rn decaírem na célula de contagem diminui conforme o volume da fonte (suporte do padrão) aumenta. O volume morto existente no suporte utilizado para os cartuchos (tanto acrílico como de celulose) é maior do que aquele existente no suporte das fibras acrílicas. Assim, comparando-se com as fibras acrílicas, espera-se encontrar eficiências mais baixas para os cartuchos, já que os volumes das fontes são maiores. Porém, as razões 219/220 para ambos os tipos de cartucho (celulose e acrílico) são significativamente menores do que o que seria esperado considerando-se apenas as diferenças de volume morto dos suportes (Moore and Cai, 2013).

Uma possível situação que impactaria a medida de ^{227}Ac (^{223}Ra) através do RaDeCC (considerando todos os tipos de meio) é a fração de ^{223}Ra que pode ser incorporado no interior do meio impregnada com MnO_2 (Moore e Cai, 2013). De acordo com os referidos autores, quando o ^{227}Ac adsorvido nas partículas de Mn decai para formar ^{227}Th , uma

fração do ^{227}Th pode ricochetear em direção ao interior do meio impregnado com MnO_2 , onde se mantém adsorvido. Quando o ^{227}Th decai, parte do isótopo filho (^{223}Ra) ricocheteia em direção à superfície do meio e outra parte pode se internalizar ainda mais. Enquanto internalizado no meio, o ^{223}Ra pode ter sua difusão à superfície restringida. Nesse caso, o ^{219}Rn gerado a partir do ^{223}Ra pode não atingir a superfície do meio antes que decaia, o que reduziria a eficiência do canal 219.

Comparado às fibras acrílicas, os cartuchos (tanto acrílicos como de celulose) são unidades mais compactas e os cartuchos acrílicos (1 μm) tem uma porosidade nominal cinco vezes menor do que os cartuchos de celulose (5 μm). Assim, é possível que a diminuição da porosidade (ou espaço vazio na matriz) restrinja ainda mais a chegada de ^{223}Ra à superfície. Esse efeito poderia explicar as razões decrescentes da eficiência no canal 219 / eficiência do canal 220 na seguinte ordem: fibras acrílicas > cartuchos de celulose > cartuchos acrílicos.

Experimento da umidade

No canal 220, os resultados mostram que a variação na taxa de contagem (e conseqüentemente na eficiência de emissão) ocorre, sobretudo, entre 0 e 20% de umidade para as fibras acrílicas (Fig. I.2A) e cartuchos acrílicos (Fig. I.2B). Sob umidade maior do que 20%, a eficiência da emissão se mantém ótima até 120 % de umidade nas fibras acrílicas (padrões F1-4B) e 100 % para os cartuchos acrílicos (AC1B). Dentro desse intervalo de umidade, a variabilidade das taxas de contagem está dentro do intervalo de incerteza. Esses resultados são semelhantes ao intervalo ótimo de umidade (de 30 a 100%) indicado para a medida de ^{224}Ra com fibras acrílicas, apresentados por Garcia-Solsona et al. (2008) e Sun e Torgersen (1998).

No canal 219, a variabilidade da taxa de contagem foi muito maior comparada ao encontrado no canal 220 (Fig. I.3). A taxa de contagem dos padrões em fibras acrílicas (Fig. I.3A) se manteve ótima entre 30 e 120% de umidade e a variabilidade está dentro da incerteza (até 14%). A taxa de contagem diminuiu significativamente (32% em média) sob umidade superior a 120%.

Resultados semelhantes foram encontrados para os cartuchos de celulose (Fig.I.3B), a qual a variabilidade se manteve dentro do intervalo de incerteza quando entre 10 e 150% de umidade. A taxa de contagem do ^{219}Rn se manteve ótima em um intervalo mais curto de umidade para os cartuchos acrílicos. Para esses, a emação ótima foi encontrada entre 20 e 80% de umidade. Fora deste intervalo de umidade, a taxa de contagem diminui 21% (quando abaixo de 20% de umidade) e 29 % (acima de 80% de umidade), conforme apresentado na figura I.3C.

Moore e Cai (2013) examinaram semiquantitativamente diferentes cenários com o objetivo de encontrar diferenças nas probabilidades de detecção do ^{219}Rn em relação ao ^{220}Rn . Esses autores concluíram que tanto o ^{220}Rn como ^{219}Rn produzidos na fonte deveriam ter tempo suficiente para difundir através do filme de água e entrar na corrente de Hélio do circuito e que, teoricamente, não deveria haver diferenças na emação do ^{219}Rn em relação ao ^{220}Rn . De fato, para as fibras acrílicas, nenhuma diferença do efeito da umidade na emação do ^{219}Rn e ^{220}Rn foi encontrada.

Porém, para os cartuchos acrílicos, o ótimo de emação do ^{219}Rn ocorre em um intervalo de umidade mais restrito quando comparado ao encontrado para o ^{220}Rn . Sun e Torgersen (1998) encontraram que a eficiência da emação do ^{220}Rn diminuía com percentuais de umidade muito menores do que esperado, considerando o tempo para que o ^{220}Rn difundisse através da espessura estimada do filme de água. Esses autores atribuíram esse fato ao aumento da continuidade fibra-água-fibra, ou seja, à diminuição da fibra isolada contendo um fino filme de água (fibra-água-hélio). Isso aumentaria a distância efetiva que o ^{220}Rn deve difundir para chegar à corrente de hélio, impactando significativamente a eficiência de emação do ^{219}Rn .

Os cartuchos acrílicos visivelmente saturam com menor umidade (razão pela qual as medidas não foram conduzidas com umidade além de 100%). Essa saturação pode ser indicativa do aumento da continuidade do filme de água (e a diminuição da circulação ideal de hélio através do cartucho). Como a meia-vida do ^{219}Rn é menor que a do ^{220}Rn , o efeito da umidade na distância efetiva que o Rn tem de difundir para chegar à corrente de hélio é possivelmente maior para o ^{219}Rn do que para o ^{220}Rn nos cartuchos acrílicos.

Conclusão

Padrões de ^{227}Ac foram produzidos com diferentes meios impregnados em MnO_2 previamente estabilizados através de banhos em água do mar livre de Rádio até obtenção de pH estável. Esse passo adicional evita a oscilação do pH após a adição do *spike* e pode garantir uma maior estabilidade dos padrões a longo prazo.

A eficiência no canal 219 difere significativamente para diferentes tipos de meio, o que não pode ser explicado somente pelas diferenças nos volumes mortos das fontes. Assim, a calibração do sistema (RaDeCC) utilizando padrões preparados com meios correspondentes àqueles utilizados para as amostras é ainda o método mais confiável para garantia de dados de boa qualidade.

O intervalo de umidade no qual a eficiência de emissão é ótima varia para os diferentes meios. Considerando todos os meios testados (i.e., fibra acrílica, cartucho acrílico e cartucho de celulose), foi encontrado que umidade entre 30 e 80% gera condições para que o máximo de ^{220}Rn e ^{219}Rn produzidos estejam circulando na corrente de hélio que chega à célula de contagem. A obtenção da umidade dos cartuchos e fibras nesse intervalo pode ser facilmente obtida pela secagem dos meios com ar comprimido até que gotas maiores não estejam mais visíveis no conector de saída do suporte.

Capítulo II. O uso de cartuchos acrílicos não impregnados para determinação de ^{224}Ra e ^{228}Th particulado através de um Sistema de Coincidências Atrasadas

Resumo

Os isótopos de ^{224}Ra , ^{223}Ra e ^{228}Th são largamente reconhecidos como importantes traçadores geoquímicos dos processos de troca entre sedimento-coluna d'água e da dinâmica de partículas. Porém, o conhecimento a respeito da distribuição da fase particulada do Rádio no ambiente marinho é ainda escassa e os desafios analíticos para determinação de ^{228}Th tem dificultado a aplicação deste traçador no estudo de processos marinhos. Recentemente, o Sistema de Coincidências Atrasadas para Detecção dos Isótopos de Rádio (*Radium Delayed Coincidence Counter* – RaDeCC) foi aplicado com sucesso para medidas de ^{224}Ra e ^{228}Th em diferentes matrizes (partículas, água e sedimento), utilizando-se diferentes meios. Neste estudo, foram aplicados cartuchos acrílicos não impregnados e impregnados com MnO_2 para a determinação de ^{228}Th e ^{224}Ra em fase particulada e dissolvida, respectivamente, através do RaDeCC. As amostras da *German Bight* (Mar do Norte) foram pré-concentradas conectando-se os cartuchos acrílicos não impregnados e impregnados com MnO_2 em linha, os quais foram diretamente contadas no RaDeCC. O ^{224}Ra particulado teve um déficit significativo com relação ao ^{228}Th particulado em amostras com salinidade intermediária (a razão $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ em média igual a 0.32), resultante da desorção do ^{224}Ra durante a mistura estuarina. Embora testes complementares sejam ainda necessários, acredita-se que este método pode ser facilmente aplicado para a amostragem e análise de isótopos de Ra de curta vida (^{223}Ra e ^{224}Ra), além de ^{228}Th e ^{227}Ac , o que pode ser de grande valia para o estudo da dinâmica de partículas no oceano, assim como para o melhoramento de modelos baseados em dados de Rádio e Tório.

Palavras-chave: Isótopos de Rádio, Rádio Particulado, Tório Particulado, traçadores geoquímicos.

Abstract

The isotopes ^{224}Ra and ^{228}Th are widely recognized as important geochemical tracers of sediment-water column exchange in the ocean, and particle dynamics. Yet, the knowledge about particulate radium distribution in the marine environment is still scarce, and analytical challenges for ^{228}Th measurement have hampered the application of ^{228}Th towards the understanding of these marine processes. Recently, Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC) technique has been successfully applied for ^{224}Ra and ^{228}Th measurements in different matrices (particle, water and sediment), through a variety of media types. In this study, we applied the uncoated acrylic cartridge (in combination with MnO_2 -coated cartridges) for the measurement of ^{228}Th and ^{224}Ra in both particulate and dissolved phases by means of RaDeCC. Uncoated acrylic cartridges and MnO_2 -coated filters were connected in line for the measurement of both particulate and dissolved ^{224}Ra and ^{228}Th activities at nine stations in the German Bight. Particulate ^{224}Ra had a significant deficit with respect to particulate ^{228}Th in samples with intermediate salinity ($^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ ratio equal to 0.32), as a result of the exchangeable ^{224}Ra desorption during estuarine mixing. Although a additional tests would ensure its accuracy, we believe that uncoated cartridges can be easily applied for particulate ^{228}Th and ^{224}Ra sampling, which can serve for the study of particle dynamics in the ocean, as well as for the improvement of Ra (Th)-based models.

Keywords: Radium isotopes; particulate radium; moisture effect; particulate thorium

Introdução

Processos de reação e transporte no oceano podem ser avaliados com o uso das séries de decaimento radioativo dos três radionuclídeos primordiais da crosta terrestre, ^{232}Th , ^{238}U e ^{235}U (Rutgers van der Loeff and Moore, 1999). Destes, os produtos da série de decaimento do ^{232}Th (^{224}Ra e ^{228}Th) em conjunto com outros isótopos naturais de Rádio (^{223}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra) têm sido utilizado como traçadores da descarga de água subterrânea (Burnett et al., 2006; Moore, 1996), processos de troca entre sedimento e coluna d'água (Burt et al., 2014; Sun and Torgersen, 2001), datação de águas de plataforma continental (Moore, 2000), bem como no entendimento da dinâmica das partículas no oceano (Luo et al., 1995; Maiti et al., 2014).

Em ambientes marinhos, o ^{224}Ra (half-life = 3.66 d) é continuamente produzido por decaimento alfa de seu nuclídeo pai, ^{228}Th (meia-vida = 1.91 anos). Na água doce, o ^{224}Ra é fortemente ligado à superfície das partículas mas, diferentemente do ^{228}Th reativo com partículas, quando a força iônica da água aumenta durante a mistura com água salgada, uma fração considerável do ^{224}Ra pode ser desorvido das partículas. Assim, as atividades de ^{228}Th e ^{224}Ra nas fases dissolvida e particulada podem prover informações importantes da biogeoquímica marinha. Por exemplo, ^{228}Th tem sido aplicado no entendimento das trocas de metais entre as partículas e a coluna d'água (Bacon and Anderson, 1982), e na exportação de carbono orgânico particulado (Cochran et al., 2000; Okubo et al., 2007). O ^{224}Ra tem sido utilizado como traçadores de plumas estuarinas conforme estas se misturam ao oceano (Moore and Krest, 2004) e da troca de elementos entre sedimento e coluna d'água (Cai et al., 2014).

Estudos baseados em Rádio são geralmente limitados à medida da fração dissolvida do Rádio e, por isso, o conhecimento sobre a distribuição do Rádio particulado no ambiente marinho permanece limitado (Vandenhove et al., 2010). Grande esforço tem sido feito com o objetivo de entender a liberação de Rádio pelo sedimento (Burt et al., 2014; Hancock and Murray, 1996), a origem do Rádio incorporado ao material particulado e à barita (Legeleux and Reyss, 1996; Van Beek et al., 2007; Van Beek et al., 2009), a relação entre a bioturbação e adsorção-desorção do Rádio (Sun and Torgersen, 2001), a desorção do Rádio do material

particulado quando do encontro com água salgada (Moore and Shaw, 2008) e na quantificação da fração de Rádio lixiviável do sedimento (Moore et al., 2011). Porém, um grande número de questões sobre o processo de adsorção e desorção do Rádio em/de partículas permanecem não compreendidas (Dimova et al., 2008; Smith and Amonette, 2006).

Por sua vez, a aplicação de ^{228}Th no entendimento de processos marinhos tem sido evitada, em função das técnicas de amostragem e análise via espectrometria alfa ou gama serem desafiadoras e laboriosas (Maiti et al., 2014). As metodologias para determinação de ^{228}Th em água do mar não foram alteradas nas últimas décadas (Baskaran et al., 2009a; Cochran et al., 2000). Apenas recentemente, um método rápido e preciso para determinação de ^{228}Th dissolvido e particulado através do uso do RaDeCC (Radium Delayed Coincidence Counter, Moore and Arnold, 1996) foi aplicado com sucesso por Maiti et al. (2014). Nesse método, o ^{228}Th dissolvido é concentrado em cartuchos acrílicos impregnados com MnO_2 e o ^{228}Th particulado, coletado em filtros de 142 mm de diâmetro. Ambas as fases são então diretamente medidas no RaDeCC. Porém, como um suporte diferenciado é utilizado para a medida de ^{228}Th particulado, uma etapa de calibração adicional do RaDeCC é necessária.

Medidas de ^{224}Ra e ^{228}Th em sedimento e na fase particulada com o uso do RaDeCC foram realizadas com êxito por Cai et al. (2012) e Maiti et al. (2014), respectivamente. Deve ser notado, entretanto, que o sistema RaDeCC nesses casos detecta somente o ^{224}Ra e ^{228}Th ligados à superfície da partícula ou grão de sedimento e não os núclídeos confinados na estrutura cristalina. Assim, as medidas de ^{224}Ra e ^{228}Th via RaDeCC representam as frações permutáveis das atividades de ^{224}Ra e ^{228}Th , respectivamente. Os dados de frações permutáveis de ^{224}Ra e ^{228}Th , ou seja o ^{224}Ra e ^{228}Th adsorvido às partículas, são ainda assim de grande interesse na investigação de processo biogeoquímicos. Por ser essa a fração envolvida na interação partículas - coluna d'água - sedimento, os dados referentes às frações permutáveis de ^{224}Ra e ^{228}Th são importantes na investigação de ciclagem do material particulado, da mistura estuarina e no refinamento de modelos baseados em Ra e Th.

No presente estudo, foram aplicados os cartuchos acrílicos impregnados com MnO_2 para as medidas das atividade de ^{224}Ra e ^{228}Th na fase dissolvida (conforme Henderson et al., 2012), em combinação com cartuchos acrílicos não impregnados, testados pela primeira vez para medidas das atividade de ^{224}Ra e ^{228}Th na fase particulada via RaDeCC.

Materiais e Métodos

O sistema RaDeCC tem sido largamente utilizado para determinação de ^{223}Ra e ^{224}Ra em água. Brevemente, os isótopos de Rádio e seus precursores (isótopos de Tório) são extraídos da água do mar a partir da filtração da amostra em uma coluna contendo um meio impregnado com MnO_2 . Esse meio impregnado é parcialmente seco e conectado ao sistema de circulação de gás. O Hélio circulado através da coluna (contendo o meio em que os isótopos foram concentrados) carrega os nuclídeos gasosos (Rn) até uma célula cintilante, na qual as partículas alfa (resultantes do decaimento dos isótopos de Radônio e seus isótopos-filhos) são detectados (Geibert et al, 2008).

Preparação dos meios impregnados com MnO_2

Os cartuchos acrílicos (CUNO 3M; 7.5 cm de comprimento) foram impregnados com MnO_2 seguindo os procedimentos descritos em Henderson et al. (2012). Basicamente, os cartuchos foram lavados a partir da filtração de água livre de Rádio (ALR) através dos mesmos. Após, esses cartuchos foram banhados em soluções de 0.5 M de KMnO_4 por quarenta e oito horas em temperatura ambiente, removidos e secos durante uma noite (em temperatura ambiente) e, então, o excesso de KMnO_4 foi removido através de enxágue com ALR até que o efluente estivesse incolor.

Preparação dos padrões do RaDeCC

Os padrões para calibração do RaDeCC utilizando os cartuchos acrílicos impregnados com MnO_2 foram preparados de acordo com os procedimentos descritos em Henderson et al. (2012), no Laboratório de Geoquímica do Instituto Alfred Wegener (*Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research*), na Alemanha. Alíquotas de uma solução estoque de ^{232}Th (com os isótopos filhos ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{224}Ra em equilíbrio) foram

diretamente adicionadas a duas embalagens plásticas de 1 L (tipo zip lock), contendo 300 mL de água do mar livre de Rádio (AMLR). O pH foi ajustado em 8.5 através da adição de carbonato de sódio. Os cartuchos foram mantidos mergulhados nessa solução por 96 horas, mantidos suspensos em béckeres (100 mL) por 24 horas para secagem parcial, posteriormente lavado com 500 mL de ALR (pH ajustado a 8.5) e secos em estufa a 60°C.

As eficiências dos detectores foram, em média, igual a 0.46 ± 0.05 para o canal 220 e 0.44 ± 0.04 para o canal 219. Os erros nas contagens foram estimados em média de 4.3 ± 2.9 %.

Amostragem e Análise

A amostragem de água foi conduzida na *German Bight*, no Mar do Norte (Fig. II.1). Seis estações foram distribuídas ao longo de um transecto entre Bremerhaven a Helgoland (estações de 1 a 6), mais uma estação próxima ao Rio Elbe (estação 7) e duas estações próximas ao Rio Eider (estações 8 e 9). As amostras de água foram coletadas a bordo do R/V Uthörn (entre 23 a 25 de Junho de 2015), entre as profundidades de 2 a 14 metros, com o objetivo de coletar amostras contendo a maior variação da quantidade de partículas em suspensão possível.

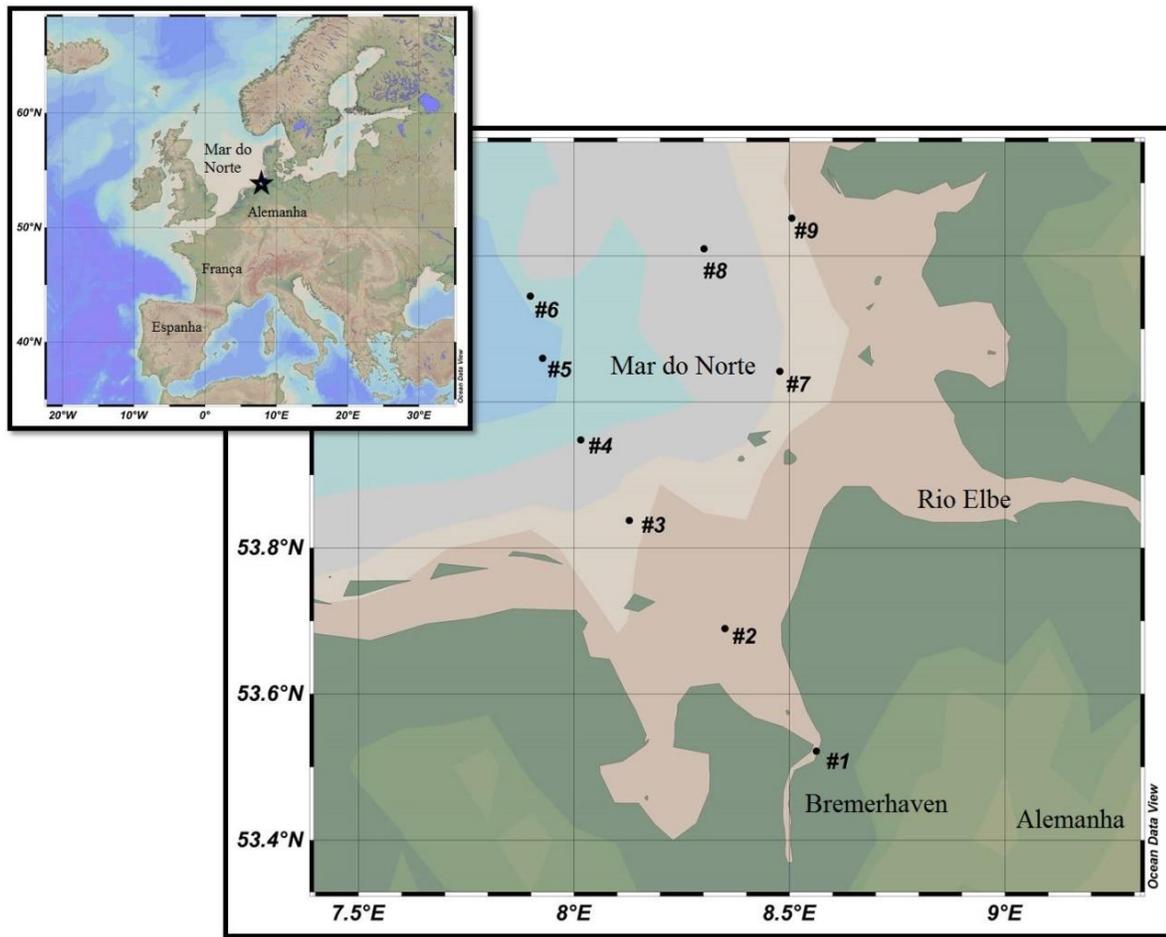


Figura II.1 Mapa da área de estudo (Mar do Norte), com as estações amostradas (de #1 a #9) em Junho de 2015. A figura apresentada foi preparada com o software Ocean Data View (Schlitzer, 2017), de distribuição gratuita.

Alíquotas das amostras (entre 300 a 1000 mL) foram filtradas em filtro de acetato de celulose pré-pesados (Whatman, 47 mm de diâmetro e porosidade de 0.45 μm), os quais foram posteriormente lavados com 10 a 20 mL de água Milli-Q para determinação do material particulado em suspensão (SPM). As medidas do SPM foram feitas por gravimetria: após secos em estufas a 60°C, os filtros foram novamente pesados (± 0.1 mg) e o SPM calculado através da diferença entre os pesos antes e depois da filtração das amostras, conforme Association (1995).

Em cada estação, 100 L de amostras foram bombeadas ($< 2\text{L min}^{-1}$) através de três cartuchos acrílicos conectados em linha (cartucho não impregnado + cartucho impregnado

I + cartucho impregnado II) para a coleta de partículas, coleta de ^{224}Ra e ^{228}Th dissolvidos e determinação da eficiência de extração dos cartuchos impregnados, respectivamente. Cada cartucho foi então lavado com 500 mL de ALR (pH ajustado a 8.5) e parcialmente seco com ar comprimido.

^{224}Ra e ^{228}Th dissolvido e particulado

Depois de lavados e parcialmente secos, cada um dos cartuchos (amostras) foi diretamente contado no RaDeCC (Moore and Arnold, 1996), conforme descrito em Henderson et al. (2012) e Maiti et al. (2014). As incertezas foram estimadas de acordo com as equações descritas em Garcia-Solsona et al. (2008).

As contagens iniciais para determinação do ^{224}Ra foram feitas dentro de, no máximo, 5 dias após a amostragem. Uma segunda contagem foi feita entre 9 a 15 dias após a amostragem. Assumindo-se que a mudança entre as taxas de contagem entre a primeira e a segunda determinação é inteiramente resultante do decaimento de ^{224}Ra não suportado, as atividades de ^{228}Th foram calculadas de acordo com a seguinte equação:

$$^{228}\text{Th} = ^{224}\text{Rat2} - ^{224}\text{Rat1} \times \exp(-\lambda \times \Delta t) / [1 - \exp(-\lambda \times \Delta t)] \quad \text{Equação I}$$

Sendo, $^{224}\text{Rat1}$ e $^{224}\text{Rat2}$ as atividades de ^{224}Ra obtidas na primeira (t_1) e segunda (t_2) determinação, respectivamente, λ a constante de decaimento do ^{224}Ra (0.189) e Δt o intervalo de tempo entre a primeira e a segunda contagem.

A atividade de ^{224}Ra em excesso ($^{224}\text{Raexc}$) no momento da amostragem foi calculado a partir da subtração da atividade de ^{228}Th e correção pelo decaimento entre o tempo da amostragem e da contagem de cada amostra, como segue:

$$^{224}\text{Raexc} = [^{224}\text{Rat1} - ^{228}\text{Th}] / [\exp(-\lambda \times \Delta t')] \quad \text{Equação II}$$

Sendo $\Delta t'$ o intervalo de tempo entre a amostragem e a primeira contagem.

As eficiências de extração do ^{224}Ra e ^{228}Th foram calculadas a partir das razões das atividades detectadas nos dois cartuchos impregnados conectados em linha (Rutgers van der Loeff and Moore, 1999):

$$E = 1 - (B/A)$$

Equação III

Sendo E a eficiência de cada cartucho, B a atividade medida no segundo cartucho impregnado com MnO₂ e A a atividade determinada no primeiro cartucho impregnado com MnO₂.

As atividades de ambos, ²²⁸Th e ²²⁴Ra, foram corrigidas pela eficiência de extração, conforme Swarzenski and Baskaran (2004):

$$Fac = (A+B) / [\eta + \eta (1 - \eta)]$$

Equação IV

Sendo Fac a atividade que entra no primeiro cartucho (a atividade real da amostra), A a atividade do primeiro cartucho impregnado com MnO₂, B a atividade do segundo cartucho impregnado com MnO₂ e η é a média da eficiência de extração (0.91 ± 0.1 for ²²⁴Ra and 0.72 ± 0.2 for ²²⁸Th, n=8) de todos os pares de cartuchos impregnados (um par por amostra).

Os cartuchos não impregnados foram utilizados para concentrar as partículas (porosidade nominal de 1 μ m) das amostras e efetuar a determinação do ²²⁴Ra e ²²⁸Th particulados no RaDeCC. Após as amostras terem sido filtradas, os nove cartuchos não impregnados foram lavados com 500 mL de ALR (pH ajustado em 8.5) e diretamente contados no RaDeCC. As atividades de ²²⁴Ra e ²²⁸Th particulado foram medidas utilizando-se os cartuchos e suportes de cartucho com a mesma geometria daqueles utilizados na medida do ²²⁴Ra e ²²⁸Th dissolvido. Assim, assumindo-se que a emissão de Radônio do ²²⁴Ra particulado permutável é o mesmo que o do ²²⁴Ra ligado ao MnO₂, foram considerados para os cálculos as eficiências determinadas com os padrões em cartuchos impregnados com MnO₂.

Resultados

Eficiência de Extração do ²²⁴Ra e ²²⁸Th dissolvido

As eficiências de extração dos isótopos na fase dissolvida estão apresentadas na tabela II.1 e variaram entre 69 e 98 % (90 ± 9 % em média) para o ²²⁴Ra e de 47 a 96 % para o ²²⁸Th (72 ± 16 % em média), exceto para um cartucho cuja eficiência foi

significativamente menor (-22 % para o ^{224}Ra e -20 % para o ^{228}Th) do que os demais cartuchos. Os resultados da fase dissolvida referentes a esse cartucho não foram considerados.

Tabela II.1 Dados das amostras de água costeira da região sul do Mar do Norte e a eficiência de extração dos cartuchos impregnados com MnO_2 .

Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Lat (°N)	53.52	53.69	53.84	53.95	54.06	54.15	54.04	54.21	54.25
Long (°W)	8.56	8.35	8.13	8.02	7.93	7.90	8.48	8.30	8.51
Prof.(m)	6.0	6.5	4.0	6.0	14.0	14.0	4.0	2.0	3.0
Salinidade	18.00	25.50	29.20	29.70	29.70	31.00	27.00	28.60	28.50
SPM (mg L ⁻¹)	39.67±	30.00±	3.40±	2.60±	2.70±	0.80±	13.60±	11.60±	5.14±
$^{224}\text{Ra}_{\text{SPM}}/^{228}\text{Th}_{\text{SPM}}$	0.95±	0.32±0.	0.65±	1.39±	0.39±	0.90±	0.52±0.	0.34±0.	0.68±
^{228}Th Cart_Eff	0.09	07	0.21	0.51	0.35	0.32	13	26	0.27
^{224}Ra Cart_Eff	0.68	0.90	-0.20	0.96	0.47	0.68	0.83	0.68	0.55
^{224}Ra Cart_Eff	0.87	0.95	-0.22	0.90	0.91	0.69	0.98	0.95	0.97

*SPM = material particulado em suspensão; Cart_Eff = eficiência do cartucho.

^{224}Ra e ^{228}Th nas fases dissolvida e particulada

As atividade de ^{224}Ra dissolvido em excesso na região variaram entre 4.78 ± 0.40 a 52.08 ± 2.75 dpm 100L⁻¹ e as atividades de ^{228}Th dissolvido, entre 0.73 ± 0.38 e 3.82 ± 0.72 dpm 100 L⁻¹ (Fig.II.2 A1 e A2). Na fase particulada, as atividades de ^{224}Ra ($^{224}\text{Ra}_{\text{SPM}}$) variaram entre 0.09 ± 0.03 e 3.02 ± 0.16 dpm L⁻¹ e as atividades de ^{228}Th ($^{228}\text{Th}_{\text{SPM}}$) variaram de 0.10 ± 0.03 a 8.91 ± 0.47 dpm 100 L⁻¹ (Fig. II.2 B1 e B2).

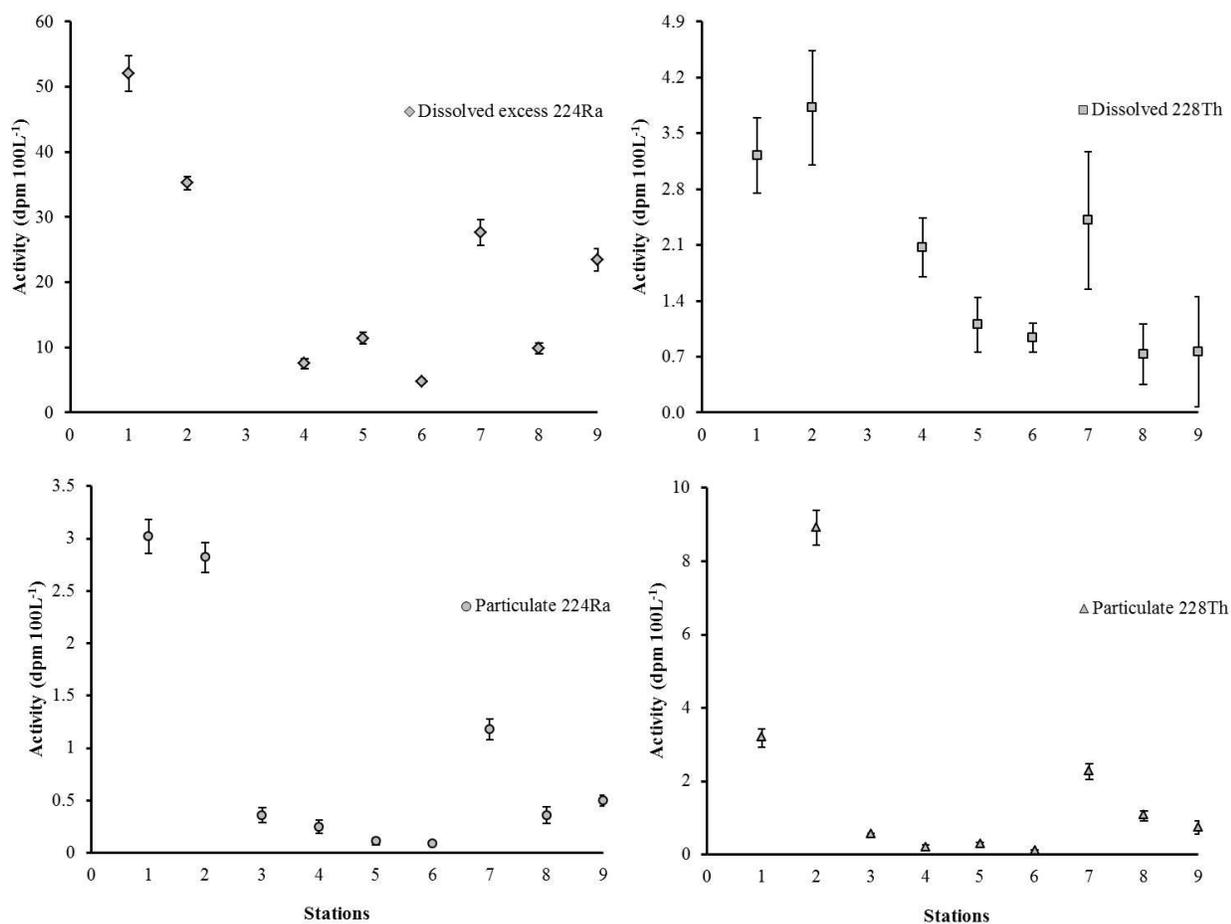


Figura II.2 Atividades (e incertezas associadas) de ^{224}Ra dissolvido em excesso (A1), ^{228}Th dissolvido (A2), ^{224}Ra (B1) e ^{228}Th (B2) particulado, em $\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$.

Discussão

Eficiência de extração de ^{224}Ra e ^{228}Th da fase dissolvida

Enquanto oito cartuchos apresentaram eficiências de extração satisfatórias, o ^{224}Ra e o ^{228}Th não foram quantitativamente absorvidos em um dos cartuchos. Embora precisar o motivo para tal diferença seja complexo, especula-se que: como todos os cartuchos impregnados com MnO_2 utilizados neste estudo são de um mesmo lote, é improvável que apenas um deles tenha menos MnO_2 . Assim, uma possibilidade seria o encaixe inadequado no cartucho em seu suporte em função de alguma diferença anatômica. De fato, esse

cartucho em particular é 3 mm menor em comprimento do que a média do comprimento dos demais cartuchos (7.56 ± 0.12 cm, $n=17$).

Valores negativos de eficiências de extração (i.e., considerando os cartuchos impregnados com MnO_2 conectados em série, a atividade medida no primeiro cartucho é menor do que a no segundo cartucho) já foram reportados na literatura para cartuchos impregnados com MnO_2 utilizados para a extração de Tório (Baskaran et al., 2009b). Henderson et al. (2012) também reportaram baixas eficiências de extração para amostras coletadas em profundidade. Esses autores sugeriram como uma das explicações a ocorrência de passagem de água por fora do cartucho em função da compressão do mesmo em profundidades elevadas. Assim, o perfeito encaixe dos cartuchos nos respectivos suportes parece ser um passo crítico para a aplicação desse método de extração. Para tal, recomenda-se o acoplamento de anéis maleáveis (de PVC, por exemplo) de diferentes espessuras entre a parte superior do cartucho e a tampa do suporte até que a vedação esteja adequada.

²²⁴Ra e ²²⁸Th nas frações dissolvida e particulada

Os dados de ²²⁴Ra dissolvido em excesso (²²⁴Ra_{exc}) apresentados são consistentes com os valores apresentados em estudos prévios conduzidos no Mar de Wadden e no Sul do Mar do Norte: (i) em 2005, de 2.0 a 85.3 dpm 100Kg⁻¹ (Schmidt et al., 2011); (ii) em 2008 e 2009, de 17.0 a 64.0 dpm 100L⁻¹ (Moore et al., 2011) e (iii) em 2011, de 7.6 a 14.6 dpm 100L⁻¹ (Burt et al., 2014). O gradiente geográfico ²²⁴Ra_{exc} é também consistente com o esperado: maiores atividade (de 9.86 ± 0.84 a 52.08 ± 2.75 dpm 100L⁻¹) observadas nas estações mais próximas à costa (profundidade de até 14 metros) e atividades mais baixas (de 4.78 ± 0.40 to 11.39 ± 0.91 dpm 100L⁻¹) nas estações mais *offshore* (entre 15 e 50 metros de profundidade).

O ²²⁴Ra_{exc} é significativamente correlacionado com a salinidade ($R^2 = -0.94$, $n=8$) e com o SPM ($R^2 = 0.92$, $n=8$). O SPM e o ²²⁴Ra_{exc} têm suas fontes próximas à costa, em águas com salinidade mais baixa (possivelmente na zona de máxima turbidez), o que está de acordo com as conclusões obtidas a partir de um estudo baseado em modelagem,

conduzido por Burt et al (2014). De acordo com esses autores, o material em suspensão é a maior fonte de Rádio curta vida para a porção sudeste do Mar do Norte. Assim, é importante que os modelos e estimativas baseados no uso de Rádio que sejam desenvolvidas em águas costeiras com elevada turbidez (como no caso do sul do Mar do Norte) levem em consideração as medidas de Rádio (ou Tório) na fração particulada permutável.

Os dados de ^{228}Th dissolvido também demonstram uma distribuição consistente: atividades mais elevadas foram encontradas nas estações com menor salidade (Fig. II.2). Nessa região, as águas próximas à costa são enriquecidas com ^{228}Ra (Moore et al., 2011) e ^{228}Th . Nas águas mais offshore, o ^{228}Ra e ^{228}Th são diluídos com as águas de menor atividade do oceano aberto enquanto que o ^{228}Th é gradualmente removido da coluna d'água por adsorção em partículas e posterior sedimentação.

Conforme já exposto, as medidas efetuadas na fração particulada via RaDeCC não detectam os núclídeos confinados na estrutura cristalina. Ou seja, essas medidas representam as frações permutáveis da atividade de ^{224}Ra e ^{228}Th em partículas, enquanto que as medidas baseadas em espectrometria gama detectam a fração total desses núclídeos.

A atividade média de ^{228}Th particulado ($^{228}\text{ThSPM}$) foi de 1.92 ± 2.82 dpm 100L^{-1} ($n = 9$), valor bastante inferior aos dados reportados em trabalho pretérito desenvolvidos na mesma região (4 dpm 100L^{-1}), medidos diretamente por espectrometria gama (Moore et al., 2011).

A fração particulada permutável de ^{228}Th em relação à fração particulada total pode ser extremamente variável, em função de fatores como o tamanho e composição das partículas (Jeandel et al., 2015). Por exemplo, Cai et al (2012) demonstraram que o ^{228}Th adsorvido no sedimento do Estuário Yangtze (medido via RaDeCC) corresponde de 30 a 40% do total de ^{228}Th medido via espectrometria gama.

Com relação ao ^{224}Ra particulado, não foram encontrados na literatura trabalhos que reportem esses dados para a região do Mar do Norte. A média da atividade específica

de ^{224}Ra particulado ($^{224}\text{RaSPM}$) foi de $0.80 \pm 0.06 \text{ dpm g}^{-1}$ ($n=9$) e está dentro do intervalo de valores encontrados por Cai et al (2014) para o estuário Yangtze (0.48 ± 0.13 and $2.13 \pm 0.31 \text{ dpm g}^{-1}$), medidos via RaDeCC.

As amostras com salinidades intermediárias (de 25 a 27) apresentaram um déficit significativo da atividade de $^{224}\text{RaSPM}$ em relação à atividade do $^{228}\text{ThSPM}$, resultante da adsorção de ^{224}Ra durante a mistura estuarina. Aparentemente, a adsorção foi máxima na salinidade de 25.5 (razão $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ igual a 0.32), consistente com dados reportados na literatura. Por exemplo, Cai et al. (2014) encontraram para a região estuarina de Yangtze (China) uma depleção significativa de $^{224}\text{RaSPM}$ em salidade de 15.8, na qual a razão $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ foi igual a 0.35. Hong et al. (2017) encontraram para o Rio Jiulong (China) a máxima depleção de ^{224}Ra em relação ao ^{228}Th em salinidade de 29.0 (razão $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ igual a 0.42).

A média das razões $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ particulado em salinidade inferior a 29.0 é de 0.56 ± 0.24 ($n=5$), indicando que 44% do ^{224}Ra ligados às partículas em suspensão são desorvidos durante a mistura com água do mar, o que é também consistente com os dados reportados para outras localidades (Hong et al., 2017; Moore and Shaw, 2008).

O Grupo de Geoquímica do Instituto Alfred Wegener (Rutgers van der Loeff, comunicação pessoal) mediram a fração permutável de ^{228}Th particulado em amostras do Oceano Ártico, segundo o método descrito neste estudo e via um método consagrado, descrito em Bhatti et al. (2012). Esses dados foram gentilmente cedidos e sugerem que, após as correções apropriadas pelo decaimento e crescimento radioativo, a recuperação das medidas executadas via RaDeCC correspondem em média a 86% do ^{228}Th permutável. Isso permite afirmar que a aplicação de cartuchos não impregnados na medida de $^{224}\text{RaSPM}$ e $^{228}\text{ThSPM}$ parece ser confiável, embora mais testes sejam necessários.

Outro aspecto importante relacionado à medida de Rádio curta-vida e ^{228}Th permutável na fração particulada é que as partículas podem representar uma fonte de erro. Caso as amostras não sejam previamente filtradas, os resultados podem ser equivocadamente interpretados como sendo parte da fração dissolvida, uma vez que o

RaDeCC não discrimina o Rn liberado do Rádio ligado às partículas daquele adsorvido ao MnO_2 (Moore, 2008). Nossos resultados sugerem que um erro de até 8% pode ser agregado em função da presença das partículas. Assim, conforme previamente exposto por Moore (2008), é importante que a concentração do SPM em relação à atividade de ^{224}Ra (^{228}Th) esperada para a fração dissolvida seja considerada para se determinar se a filtração prévia da amostra é necessária.

Conclusão

Este estudo apresentou a aplicação dos cartuchos acrílicos não impregnados como uma alternativa confiável para a medida de ^{224}Ra e ^{228}Th permutável particulado através do uso do RaDeCC. Embora testes complementares sejam ainda necessários, acredita-se que este método pode ser facilmente aplicado para a amostragem e análise de isótopos de Ra de curta vida (^{223}Ra e ^{224}Ra), além de ^{228}Th e ^{227}Ac , o que pode ser de grande valia para o estudo da dinâmica de partículas no oceano, assim como para o melhoramento de modelos baseados em dados de Rádio e Tório.

Capítulo III. O Estudo da Descarga de Água Subterrânea na América do Sul

Resumo

A Descarga de Água Subterrânea (DAS) corresponde à porção oculta de água que deságua no oceano através da interface continente-oceano, e é considerada uma componente significativa do ciclo hidrológico. Há duas décadas, a DAS na América do Sul não era ainda documentada e, desde então, avanços significativos nesse campo ocorreram. Este capítulo apresenta os resultados das investigações da DAS, a compilação de estimativas da descarga em algumas regiões e aponta as áreas da América do Sul nas quais a DAS permanece não estudada. Os dados de DAS existentes até o presente documentam a ocorrência de DAS em muitos ambientes ao longo da região costeira sul americana. Considerando apenas as regiões nas quais o fluxo total foi estimado, o fluxo da descarga subterrânea (i.e. $1.2 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$) equivale a 70% da descarga do Rio Amazonas. Embora o estudo da DAS na América do Sul tenha avançado significativamente, algumas questões-chave e muitos locais permanecem ainda não investigados.

Palavras-chave: interação continente-oceano, estuário subterrâneo, revisão, DAS

Abstract

Submarine Groundwater Discharge (SGD) is the hidden portion of water that discharges into the ocean across the ocean-land interface, and it is considered one of the hydrological cycle's major components. Two decades ago, SGD in South America was undocumented, and significant advances on this field has occurred since then. This paper presents the results of SGD investigations, a compilation of the SGD estimations, and the areas lacking of data in South America. The compilation of observed SGD in South America shows that groundwater seepage from the land to the ocean occurs in many environments along the coast. Considering only the few regions for which the total SGD flux was estimated, the SGD flux (ca. $1.2 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$) is equivalent in volume to almost 70% of Amazon River discharge. Although the study of SGD in South America has greatly advanced, many uninvestigated sites and key questions remain.

Keywords: land-ocean exchange, subterranean estuary, review, SGD

Introdução

Enquanto os rios são a via mais óbvia de escoamento de água e material do continente para o oceano, uma porção significativa de água chega ao ambiente marinho de forma oculta, sob a superfície do oceano, através da Descarga de Água Subterrânea (DAS) (Moosdorf et al., 2015).

Ao fluir através do assoalho oceânico, a água facilita as transformações químicas e o transporte de material dissolvido para o oceano. Os solutos aportados via Descarga de Água Subterrânea (DAS), podem ser liberados para a atmosfera (e.g. Rn , CO_2 e CH_4), utilizados pela biota (e.g. NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} e carbono orgânico dissolvidos), depositados no fundo oceânico (e.g. óxidos e hidróxidos de Fe e Mn) ou mantidos em solução na água do mar (Figura III.1). Por isso, assim como a descarga fluvial, a DAS influencia os ciclos biogeoquímicos globais aportando solutos do continente para o oceano (Sawyer et al., 2016).

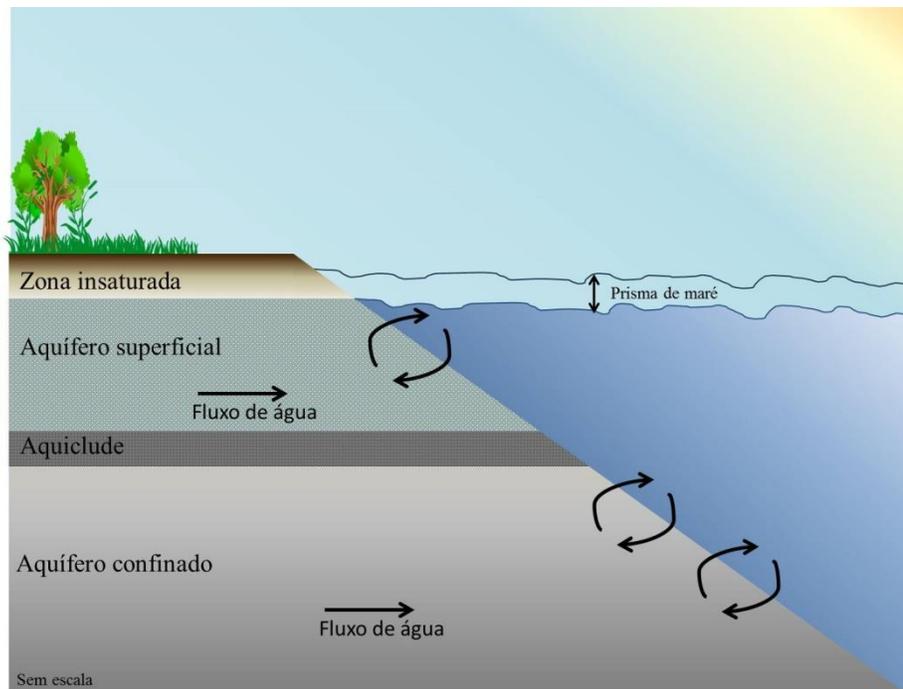


Figura III.1 Representação esquemática da Descarga de Água Subterrânea (DAS).

A contribuição da DAS para o balanço químico de águas costeiras foi negligenciado durante muitos anos. Entretanto, hoje é reconhecido como um dos principais componentes do ciclo hidrológico (Moore, 2010). Por exemplo, uma estimativa do fluxo via DAS para o Oceano Atlântico aponta para um volume de água similar àquele estimado via descarga fluvial para a mesma bacia (Moore et al., 2008). Como a DAS é geralmente composta por água mais enriquecida em nutrientes, metais, carbono e bactéria, considera-se que o aporte via DAS é provavelmente mais significativo que os rios no balanço de massas desses materiais no oceano (Moore, 2010).

Nas últimas duas décadas, muitas revisões e estudos de escala nacional da DAS emergiram, como no Mar Báltico (Szymczycha and Pempkowiak, 2016), em ilhas tropicais (Moosdorf et al., 2015) e parte da América do Norte (McCoy and Corbett, 2009; Sawyer et al., 2016). Todavia, não existem trabalhos de revisão sobre os estudos da DAS desenvolvidos na América do Sul, uma região do planeta, onde importantes províncias hidrológicas (Rebouças, 1999) são encontradas (e.g. Bacias hidrográficas do Paraná, Amazônia e Orinoco) e onde importantes avanços na investigação da DAS ocorreram nas últimas décadas.

Nesse contexto, qual é o atual nível de conhecimento sobre a DAS na América do Sul? O presente estudo apresenta as principais conclusões das investigações relacionadas à DAS na América do Sul, assim como as estimativas da DAS conduzidas na região.

O que é Descarga de Água Subterrânea?

Burnett et al. (2003) e Moore (2010) definiram a DAS com “todo e qualquer fluxo de água que ocorra através do assoalho oceânico em margens continentais, com escalas que se estendem de metros a quilômetros, independentemente da composição do fluido, da sua origem e forçante”. Exclui-se dessa definição os processos de circulação hidrotermal, escoamento cisalhante, fluxo forçado pela fauna bentônica ou por gradientes de densidade em fontes frias (Bratton, 2010; Moore, 2010; Szymczycha and Pempkowiak, 2016). Em outras palavras, a DAS é a porção de água (doce, salgada e/ ou água marinha recirculada)

aportada de forma oculta para o oceano através da interface continente-oceano, de forma análoga à descarga de um estuário.

Em subsuperfície, os aquíferos costeiros consistem em uma camada (ou camadas) de rochas permeáveis, rochas fraturadas ou de material não consolidado, através do qual a água move-se facilmente. Os aquíferos não terminam exatamente na linha de costa; eles se estendem sob o assoalho oceânico. Assim, existe uma relação dinâmica entre a porção de água doce (ou salgada) aportada pelo continente e a água de origem marinha que atravessa os limites costeiros, recircula no aquífero e eventualmente retorna ao oceano.

A porção de água doce aportada via DAS é controlada por uma variedade de fatores e processos. A permeabilidade do aquífero e o gradiente hidráulico formado entre a superfície piezométrica do aquífero e o nível do mar são os principais fatores que controlam a quantidade de água aportada através dos aquíferos (Moosdorf et al., 2015). Adicionalmente, a recarga de água subterrânea, os ciclos de maré, ventos, bombeamento por ondas, gradientes de densidade, bioturbação, tempestades, correntes e aquecimento geotérmico podem também impactar a recirculação de água no interior do aquífero e sua descarga (Szymczycha and Pempkowiak, 2016).

Perspectiva Histórica

A interação entre água subterrânea e água superficial tem sido estudada por hidrologistas desde o século XIX. No entanto, o processo que define a relação entre águas subterrâneas e superficiais foi objeto de interesse apenas no campo do manejo de recursos hídricos (Sophocleous, 2002). Na linha de costa, esse interesse foi direcionado aos processos hídricos continentais (na identificação da interface água doce – salina dos aquíferos costeiros), com vistas à manutenção de reservas hídricas subterrâneas potáveis (Burnett et al., 2003).

Por outro lado, a descarga de água subterrânea é popularmente conhecida há muitos séculos. Por exemplo, uma fonte de água subterrânea doce, localizada no Mar Mediterrâneo, a quatro quilômetros da costa da Latakia (Síria), foi descrita por Strabo, um geógrafo grego que vivera na Ásia Menor durante a transição da República Romana para o

Império Romano. Existem muitos outros registros históricos, porém o interesse científico pela DAS é relativamente recente. Até a década de 90, a literatura sobre a DAS era escassa e fragmentada (Bratton, 2010; Moore, 2010), o que foi relacionado a dois fatores: (i) a dificuldade de acesso e medida desse fenômeno e (ii) a ideia de que a DAS é um processo raro e geoquimicamente negligenciável (Johannes, 1980).

A DAS pode ocorrer em qualquer local onde há um aquífero (constituído por rochas porosas ou fraturadas, ou por material sedimentar inconsolidado saturados com água), hidraulicamente conectado ao oceano e cujo nível piezométrico encontra-se acima no nível do mar (Burnett et al., 2003; Johannes, 1980). Portanto, esse fenômeno não pode ser espacialmente restrito.

De fato, dez anos após a indicação da DAS como um processo biogeoquimicamente importante para o oceano (Johannes, 1980), um conjunto de artigos foi publicado neste campo (Valiela and D'Elia, 1990), reportando estimativas quantitativas da DAS e seu impacto biogeoquímico em vários locais do mundo.

Em 1996, Moore (1996a) encontrou atividades elevadas de ^{226}Ra na Baía Sul-Atlântica (costa leste dos Estados Unidos da América) que não poderiam ser explicadas somente por *inputs* fluvial e sedimentar. Essa atividade de ^{226}Ra em excesso foi então atribuída à DAS no oceano costeiro. Desde então, um grupo de pesquisa em DAS no Comitê Científico em Pesquisa do Oceano (*Scientific Committee on Ocean Research – SCOR*) foi formado e o estudo da DAS e fenômenos correlatos expandiu rapidamente em várias regiões do globo.

Na América do Sul, os estudos diretamente voltados à DAS foram iniciados no norte da costa da Bahia (Costa et al., 2000), seguido de pesquisas executadas em uma série de embaiamentos no norte da costa paulista (Oliveira et al., 2003) e duas regiões da costa do Rio Grande do Sul (Windom and Niencheski, 2003). Essas pesquisas, ainda em andamento, têm melhorado consideravelmente o conhecimento sobre a DAS na América do Sul, embora muitas áreas e questões relacionadas permaneçam desconhecidas, como foi salientado nesse capítulo.

Investigação da DAS

A detecção e estimativa da DAS tem sido abordada através de muitas ferramentas, desde medidas diretas do balanço de água continental até o uso de imageamento infravermelho. Existe uma revisão detalhada sobre os métodos de acesso e medida da DAS (Burnett et al., 2006). Assim, esse tema é aqui mencionado apenas em termos gerais. Existem quatro princípios que regulam os métodos utilizados no estudo da DAS: (i) modelagem numérica; (ii) medidas diretas; (iii) traçadores químicos e (iv) traçadores físicos.

Os métodos baseados em modelagem numérica são empregados amplamente, diferindo em complexidade desde simples balanços de massa até modelos numéricos complexos de fluxo em subsuperfície. Enquanto os modelos numéricos promoveram o entendimento da DAS e aumentaram a predictabilidade do processo, a escassez de dados de permeabilidade do sedimento e de medidas experimentais e *in situ* dificultam a aplicação e validação desses modelos (Burnett et al., 2006; Santos et al., 2012).

Medidas físicas diretas têm sido utilizadas desde o início das investigações da DAS (Vanek, 1993). As medidas são comumente baseadas na detecção da direção e magnitude de gradientes hidráulicos entre aquíferos e oceanos ou no uso de medidores *seepage*. Esse dispositivo, originalmente desenvolvido para a medida da perda de água em canais de irrigação, consiste em câmaras bentônicas conectadas a embalagens plásticas parcialmente preenchidas com um volume conhecido de água do mar. Depois de instalado o dispositivo, as mudanças temporais de volume no interior da embalagem plástica representam o fluxo de água (positivo ou negativo) através do sedimento (Burnett et al., 2006). Variações automatizadas desse dispositivo foram desenvolvidas, nas quais foram implantados medidores de temperatura (Taniguchi and Iwakawa, 2001), absorvância (Sholkovitz et al., 2003) e ultrassom (Paulsen et al., 2001). A maior desvantagem com o uso dos medidores *seepage* é que, como a descarga pode ser extremamente variável espaço-temporalmente e esses dispositivos contemplam áreas limitadas, são necessárias muitas medidas para que médias confiáveis sejam obtidas (Santos et al., 2012).

Traçadores químicos (naturais e artificiais) também têm sido aplicados na avaliação da DAS. O método mais amplamente empregado é baseado no uso de isótopos naturalmente enriquecidos na água subterrânea em relação à água do mar (Santos et al., 2012). Sucintamente, a concentração do soluto (traçador) em excesso (não atribuídas a outras fontes) no corpo de água receptor é atribuída aos *inputs* efetuados via DAS (Cable et al., 1996; Moore, 1996a). Esses traçadores químicos têm como vantagem a medida de um sinal espaço-temporalmente integrado. Assim, as variações espaço-temporais na coluna d'água tendem a ser suavizadas. Por outro lado, o emprego de traçadores naturais requer que todas as fontes e sumidouros do traçador sejam computados o que é, frequentemente, desafiador (UNESCO, 2004).

Traçadores geofísicos como condutividade elétrica e temperatura podem também ser utilizados para estimar taxas de DAS. A condutividade elétrica aparente do solo (ou seu inverso, a resistividade) é a medida da quantidade de sal presente no sedimento marinho, o que é função da permeabilidade do sedimento e da salinidade e temperatura da água subterrânea. Sedimentos permeáveis contendo água salgada têm condutividades elevadas que decrescem com a diminuição da salinidade. Assim, perfis de condutividade elétrica aparente do solo são úteis no mapeamento de zonas de subsuperfície contendo água doce e / ou salobra e pode ser empregado na investigação de padrões de fluxo de água subterrânea doce (Stieglitz et al., 2008). Por sua vez, a temperatura é aplicada com traçador da DAS considerando: (i) perfis verticais de temperatura (sob a premissa do transporte conservativo do calor por condução e advecção) e (ii) diferenças na temperatura da água subterrânea e água superficial como forma de medida qualitativa do sinal da DAS, a partir do uso de sensores infravermelhos ou outros modos de sensoriamento remoto (Burnett et al., 2006).

Investigação da Descarga de Água Subterrânea na América do Sul

Considerando-se a extensão da linha de costa da América do Sul (aproximadamente 30.000 km), a taxa de DAS foi estimada apenas em algumas poucas áreas (Tabela III.1). Com o objetivo de compilar os dados referentes à DAS na América do Sul, foram apresentados os estudos disponíveis nas principais bases indexadoras de periódicos que contivessem

estimativas ou indicativos da ocorrência da DAS na área estudada (Figura III.2). Nesta compilação foram consideradas indistintamente as componentes de água subterrânea doce e salina, bem como água do mar recirculada da DAS.

Assim como em outras partes do globo, as primeiras investigações da interação entre água subterrânea e água do mar na América do Sul foram motivadas pelo interesse nos recursos hídricos (Groen, 1998). Com o objetivo de identificar ou estimar as reservas naturais de água doce para os mais diversos usos, esses estudos foram realizados à luz de modelos hidrogeológicos ou de balanço de água.

As estimativas baseadas em modelos foram conduzidas para toda a América do Sul (e outras regiões do globo) por Zektser et al. (2006). Esses autores estimaram os fluxos de água subterrânea doce para o oceano através de uma abordagem hidrogeológica integrada. Essa abordagem assume que províncias hidrogeológicas específicas têm a DAS similar ao *input* de água subterrânea estimada para os rios da mesma província. Baseado em dados hidrogeológicos preteritamente publicados, a descarga de água subterrânea para os rios foi estimada e dimensionada para escala linear (por km de rio). Essa taxa de descarga foi então aplicada à estimativa da DAS, a partir da extrapolação desta para a extensão da linha de costa de cada província.

De acordo com os próprios autores, essa abordagem desconsidera os fluxos oriundos de zonas mais profundas que as zonas subterrâneas superiores que drenam para os rios (Moore, 2010). Ainda, considerando-se a heterogeneidade da DAS, os estudos baseados em modelos são de grande valia para a investigação da DAS, mas ainda não substituem as estimativas baseadas em medidas diretas (UNESCO, 2004). Assume-se assim que uma variedade de aspectos da DAS podem ser melhor investigada a partir de uma combinação de abordagens, como modelagem, medidas diretas e traçadores químicos e geofísicos (Moore, 2010).

Tabela III.1 Investigações da Descarga de Água Subterrânea (DAS) na América do Sul.

Região	País	TaxaDAS (cm dia⁻¹)	FluxoDAS (m³ dia⁻¹)	Referências
Arraial do Cabo (RJ ^a)	Brasil	6.0	2.6×10^3	(Godoy et al., 2013)
Callao	Peru			(Kriete et al., 2004)
Chanaral	Chile			(Dold, 2007)
Chubut	Argentina			(Torres et al., Submitted)
Córdoba	Argentina			(Marchetti and Carrillo-Rivera, 2014)
Hornitos	Chile			(Riascos et al., 2009)
Baía de Ite	Peru			(Dold, 2007; Dold et al., 2011)
Lima	Peru		2.3×10^5 3.5×10^5	(Kriete et al., 2004)
Mar Chiquita	Argentina			(Fanjul et al., 2008)
Centro da Bahia	Brasil	142	2.6×10^7	(Hatje et al., 2017)
Norte da Bahia	Brasil	2.0-4.5		(Costa et al., 2000)
Norte do RS ^a	Brasil	3.5	8.5×10^7	(King, 2012; Niencheski et al., 2014; Niencheski and Windom, 2014; Niencheski et al., 2007; Windom and Niencheski, 2003; Windom et al., 2006)
NE São Paulo	Brasil	0 – 360		(Bokuniewicz et al., 2008; Burnett et al., 2006; Cable and Martin, 2008; Godoy et al., 2006; Moore and de Oliveira, 2008; Oberdorfer et al., 2008; Oliveira et al., 2003; Oliveira et al., 2006a; Oliveira et al., 2006b; Povinec et al., 2008)
Paranaguá (PR ^b)	Brasil			(Dias et al., 2016)
Pernambuco	Brasil			D
Pontal do Paraná (PR ^c)	Brasil		1.6×10^4	(Babu et al., 2008)

Baía de Sepetiba (RJ) ^c	Brasil	5.0	$1 \times 10^7 - 3.75 \times 10^7$	(Sanders et al., 2012; Smoak et al., 2012)
Sul da Bahia	Brasil	2.1 - 2.7		(Costa et al., 2006)
Sul RS ^b	Brasil			(Attisano et al., 2008; Attisano et al., 2013; Schmidt et al., 2011)
Suriname	Suriname			(Groen et al., 2000; Kooi and Groen, 2001)
Surquillo	Peru			(Moosdorf and Oehler, 2017)

^aRio Grande do Sul, ^bParaná, ^cRio Grande do Sul; ^dNiencheski, L.F., dados não publicados

Estudos da DAS na Costa Peruana

Um mapa hidrogeológico da região costeira de Lima (Peru), publicado por (Karakouzian et al.) em 1997, apresenta um fluxo de água subterrânea direcionado para o oceano. A taxa da descarga foi estimada, via balanço de massas, entre 2.7 e 4.1 m³.s⁻¹. Mais tarde (em julho de 2000), durante o cruzeiro SO 147 do navio de pesquisa alemão SONNE, foi observada uma diminuição significativa da salinidade da água subterrânea na Baía de Pisco. No entanto, um estudo baseado em dados de isótopos estáveis ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) e modelagem revelou que a diminuição da salinidade água subterrânea é explicada pela mistura difusiva de água meteórica, infiltrada durante o último mínimo do nível do mar e aprisionada durante a transgressão (Kriete et al., 2004).

Em 2007, Dold (2007) abordou estratégias para remediação de um depósito de rejeitos na Baía de Ite (Peru). A partir de modelagem geoquímica e das assinaturas isotópicas da água, o autor decreveu a ciclagem de alguns elementos químicos no estuário subterrâneo dessa área sob impacto antropogênico. Adicionalmente, é descrito que a água subterrânea doce e alcalina dos Andes flui através do aquífero costeiro e do depósito de rejeitos em direção ao oceano, o que foi posteriormente abordado por Dold et al. (2011). Mais recentemente, Moosdorf and Oehler (2017) descrevem o bombeamento de água doce direto da praia, a qual é distribuída por caminhos próximos a capital Lima (Surquillo, Peru). Porém, nenhum dado quantitativo foi apresentado.

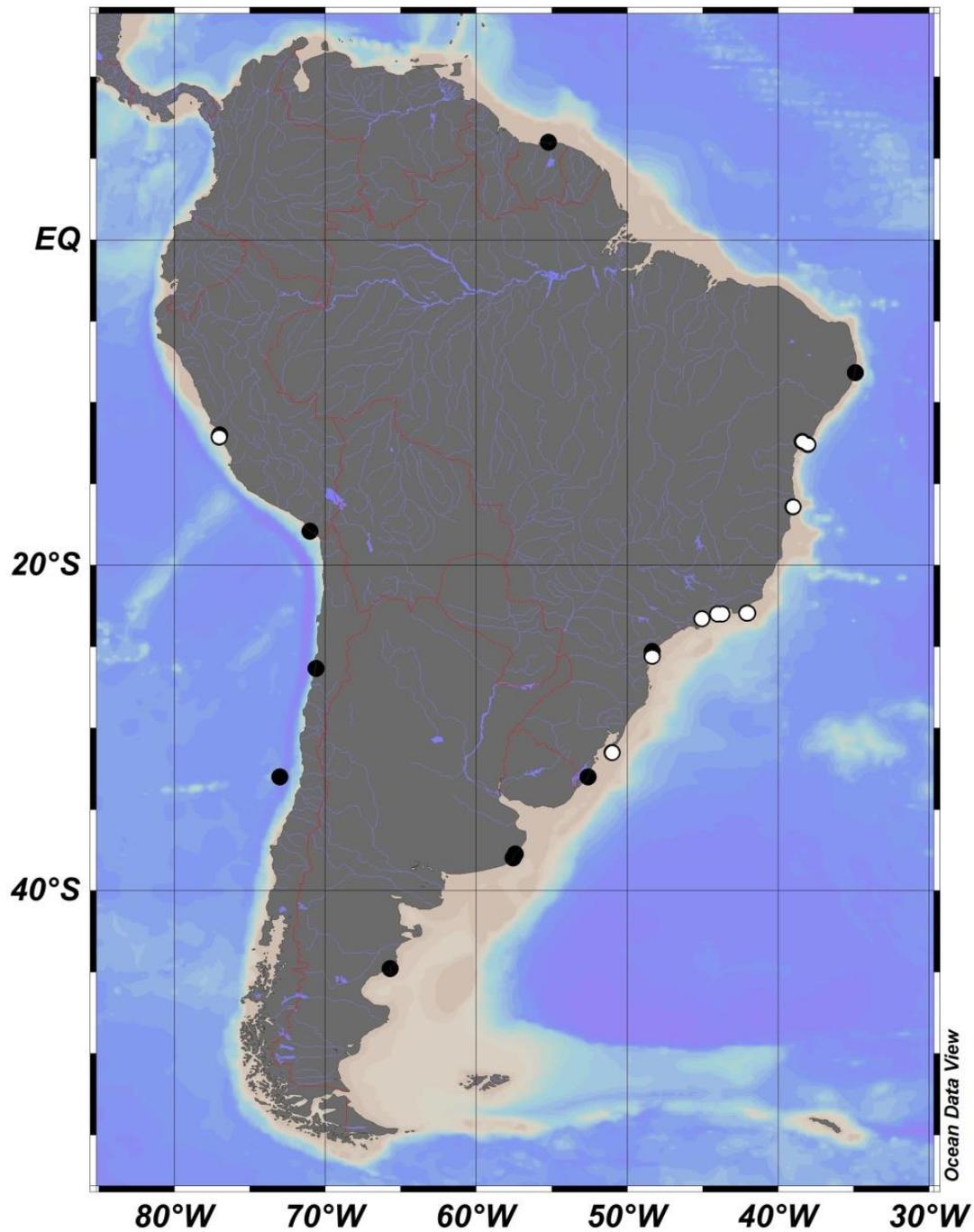


Figura III.2 Localização das investigações da Descarga de Água Subterrânea (DAS) realizadas na América do Sul (software Ocean Data View, distribuído gratuitamente). Os círculos brancos indicam os locais onde as estimativas quantitativas da DAS foram conduzidas.

A DAS na costa de Suriname

Uma grande quantidade de água subterrânea doce foi encontrada em uma área *offshore*, próximo à costa do Suriname (Groen, 1998). Estudos complementares conduzidos na região concluíram, porém, que não existe um sistema de fluxo de água ativo na região, com recarga *onshore* e descarga submarina (Groen et al., 2000). De acordo com esses autores, a reserva de água doce encontrada é na verdade água fóssil, formada durante o nível do mar Wisconsin (quando a recarga era maior e espalhada por toda a costa) e aprisionada por camadas sedimentares (Kooi and Groen, 2001).

A DAS na Costa Brasileira

A investigação da DAS no Nordeste Brasileiro

O impacto biogeoquímico relacionado à DAS foi abordado pela primeira vez no Brasil na região norte da costa da Bahia (Costa et al., 2000). Foi indicado neste estudo que a diferença entre os níveis do lago e do mar pode atingir até 5.9 metros durante a maré baixa, gerando taxas de advecção de 2.0 a 4.5 cm dia⁻¹ em direção aos recifes de coral (Tab. III.1). Esses autores também mostraram o impacto do crescimento populacional na qualidade da água subterrânea e na eutrofização dos recifes de coral como consequência da elevada carga de nutrientes aportada via DAS.

Os estudos da DAS no estado da Bahia foram expandidos para sua região sul, onde a deterioração dos recifes de coral foi relacionada ao *input* de nutrientes via DAS (Costa et al., 2006). Durante a estação chuvosa, um aumento significativo da concentração de nutrientes foi encontrado na água de fundo entre os recifes de Coroa Vermelha e Recife de Fora. As taxas advectivas da descarga para os recifes de coral foram estimadas entre 2.1 e 2.7 cm dia⁻¹.

Recentemente, a DAS foi abordada na Baía de Todos os Santos, na costa central do estado da Bahia (Hatje et al., 2017). Por meio do uso de isótopos de Rádio curta-vida, foi estimada uma taxa de advecção de 142 cm dia⁻¹. Considerando-se a baía inteira, foi

encontrada uma descarga de água subterrânea de $300 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, o que de acordo com os autores representa três vezes a descarga média efetuada pelos rios para a baía.

Dados preliminares da costa de Pernambuco, região também caracterizada pela presença de recifes de coral, mostraram atividades de ^{222}Rn (de 1.72 ± 1.0 a 2.23 ± 1.48 dpm por 100 L) ligeiramente mais elevadas que as atividades encontradas nos rios da região (L. F. Niencheski, dados não publicados). Embora mais investigações sejam necessárias, isso pode ser indicativo da ocorrência de DAS para o oceano, como já foi demonstrado para a costa da Bahia.

Investigação da DAS no Sudeste do Brasil

Oliveira et al. (2003) reportaram a ocorrência de DAS dinâmica e fortemente influenciada pela maré em uma série de embaiamentos no nordeste da costa de São Paulo. Esses autores estimaram para a região taxas advectivas entre 1.4 a 23 cm dia^{-1} , considerando os dois métodos aplicados (^{222}Rn e medidores *seepage*).

Mais tarde, em decorrência de um projeto da *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation* (UNESCO) em parceria com a *International Atomic Energy Agency* (IAEA), a região nordeste da costa paulista foi uma das cinco áreas do mundo intensivamente investigada com relação à DAS, utilizando-se medidores *seepage* (Stieglitz et al., 2008), resistência elétrica do sedimento, condutividade elétrica da água subterrânea (Stieglitz et al., 2008; Taniguchi et al., 2008), isótopos naturais de Rádio, Radônio-222 (Oliveira et al., 2006a) e traçadores artificiais (Oliveira et al., 2006b). Além disso, a hidrogeologia e geoquímica da descarga de água subterrânea da região foram estudadas por (Oberdorfer et al., 2008).

As principais conclusões obtidas a partir desses estudos foram:

- (i) a taxa de advecção na área é extremamente variável espaço-temporalmente e foi estimada entre 0 e 360 cm dia^{-1} ;

- (ii) as variações temporais da descarga são majoritariamente controladas pela precipitação, já que a recarga é fortemente influenciada pela chuva (o atraso da descarga com relação aos eventos de recarga é da ordem de poucos dias);
- (iii) a DAS é também regulada pela maré, sendo que em geral as maiores taxas são relacionadas com a maré baixa de forma não linear;
- (iv) a distribuição espacial irregular da DAS está relacionada à presença de aquíferos de rocha fraturada, um dos principais reguladores da DAS na região;
- (v) o tempo de residência da água doce no aquífero é curto para alteração significativa da química da água através do intemperismo de feldspatos;
- (vi) o máximo da descarga de água doce foi encontrado a 50 metros da costa, mas a descarga total (incluindo água do mar recirculada) foi encontrado mais próximo à costa;
- (vii) a DAS parece ser uma fonte significativa de nutrientes para a coluna d'água adjacente, mas outros aportes continentais são tão ou mais importantes que a DAS.

Na Baía de Sepetiba (estado do Rio de Janeiro), Sanders et al. (2012) ilustraram a importância do estuário subterrâneo do mangue como um reator biogeoquímico, o qual atua como fonte de metais para a água do mar através da DAS. Smoak et al. (2012) estimaram para a mesma região descargas entre 1×10^{10} a 3.75×10^{10} L dia⁻¹ e sugeriram que uma porção considerável da DAS para a Baía de Sepetiba consiste de água do mar recirculada. A taxa de advecção reportada foi de aproximadamente 5 cm dia⁻¹.

Em 2013, Godoy et al. (2013) pesquisaram a DAS em Arraial do Cabo (estado do Rio de Janeiro), localizado 200 km a oeste da Baía de Sepetiba. Esses autores encontraram, através do uso de múltiplos traçadores, uma taxa de advecção de 6 cm dia⁻¹, composta majoritariamente de água do mar recirculada, em função da presença de uma barreira física que dificulta tanto a descarga de água doce para o mar como o bombeamento de água subterrânea nas proximidades da linha de costa.

Investigação da DAS no sul do Brasil

Um estudo voltado à geoquímica da água intersticial apontou de forma pioneira no sul do país a ocorrência de DAS através da barreira permeável que separa a Laguna Lagoa dos Patos do Oceano Atlântico (Windom and Niencheski, 2003). Esse estudo tem sido expandido desde então. Em 2006, Windom et al. (2006) quantificaram, baseados na atividade de isótopos naturais de Rádio, a DAS através da referida barreira permeável (31.3°S, 50.9°W). A partir da taxa de advecção estimada (3.5 cm dia⁻¹) e de dados de Fe dissolvido nas águas costeiras, esses autores estimaram o fluxo de Fe para além da plataforma continental, o qual corresponderia a 10% do fluxo atmosférico de Fe para o Oceano Atlântico Sul.

Um outro estudo desenvolvido na mesma região, baseado em modelagem numérica, demonstrou que os traçadores geoquímicos (como o quarteto de Rádio empregado no estudo supracitado) contemplam apenas a componente bentônica da DAS, a qual transporta o traçador (Zektser et al., 2006). Assim, de acordo com os autores, dependendo da natureza construtiva ou destrutiva da interação entre os diferentes componentes da descarga, a DAS para essa região pode ser ainda maior.

Em 2007, Niencheski et al. (2007) estimaram o *input* de nutrientes associado à DAS para a região costeira adjacente à Laguna dos Patos. Esses autores encontraram que o aporte via DAS representa 55% do fluxo total de Nitrogênio para esta área. Também reportado por (Moore, 2010), os resultados sugerem que a química das águas de plataforma dessa localidade é substancialmente afetada pela DAS.

De fato, a partir da investigação da distribuição de ²²⁸Ra e outros elementos traço na plataforma continental adjacente ao Rio Grande do Sul, Niencheski et al. (2014) concluíram que a DAS é a principal fonte de Co, Mn e Fe para a referida região. Niencheski and Windom (2014) demonstraram ainda que o aquífero existente na barreira que separa a Lagoa dos Patos do oceano (chamada pelos autores de Aquífero da barreira da Lagoa dos Patos) atua como um reservatório reativo que altera o fluxo de materiais entre terra e mar. Por exemplo, esse reator aumenta os fluxos de Fe e Mn para o oceano, enquanto diminui o fluxo de Cu, influenciando significativamente a química da água costeira adjacente.

Mais ao sul do Rio Grande do Sul (52.6° W, 33.0° S), um estudo baseado em dados de silício reativo, nitrogênio e fosfato dissolvidos em três transectos *offshore* sugeriu uma fonte significativa de nutrientes para o oceano costeira a partir da infiltração de água através da barreira que separa a Lagoa Mangueira do oceano (Attisano et al., 2008).

Em 2011, Schmidt et al. (2011) demonstraram, a partir das assinaturas isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) da água de diferentes compartimentos, que a água da Lagoa Mangueira não é aportada para o oceano através da barreira. De acordo com esses autores, a porção continental da DAS nessa região é na verdade composta por água meteórica infiltrada no sedimento permeável da região.

Mais tarde, Attisano et al. (2013) apontaram uma estrutura de paleodrenagem, localizada a 80 km da linha de costa, como uma rota preferencial de troca entre água subterrânea e a coluna d'água.

No estado do Paraná, um estudo baseado em modelagem foi conduzido em Pontal do Paraná (Babu et al., 2008). Neste, os autores reportaram uma descarga de $16000 \text{ m}^3\text{dia}^{-1}$ através da interface água subterrânea doce- água do mar. No mesmo estado, Dias et al. (2016) sugeriram que as variações expressivas das atividades de Rádio na Baía de Paranaguá estão possivelmente relacionadas à DAS. Entretanto, nenhuma estimativa quantitativa foi apresentada.

A DAS na Costa Chilena

Em 2007, um trabalho voltado ao estudo de depósitos marinhos de resíduos e sua remediação descreve a descarga de água subterrânea salina (salinidade de até 56), oriunda do Salar de Pedernales, na Baía de Chanaral, na região do Atacama (Dold, 2007). De acordo com esses autores, a água costeira dessa região é afetada pelo *input* de As, Mo, Cu e Zn por essa via.

Em outro estudo sobre a ecologia de moluscos, Riascos et al. (2009) observou a descarga de água de baixa salinidade (média de 19.5 ± 11.3 , $n=12$) através do sedimento da zona intermareal de Hornitos, norte do Chile. Segundo os autores, o fluxo de água

subterrânea de menor salinidade em Hornitos possivelmente corresponde à DAS. No entanto, nenhuma estimativa foi apresentada.

A DAS na Costa Argentina

Fanjul et al. (2008) estudando áreas intremareal da costa sudoeste da Argentina reportaram mudanças da permeabilidade do sedimento decorrentes da construção de tocas e galerias pelo organismo *Neohelice granulata*. Esses autores concluíram que a atividade dos organismos bioturbantes pode afetar quali-quantitativamente a exportação de nutrientes de marismas para águas costeiras e estuarinas via DAS.

Em 2014, Marchetti and Carrillo-Rivera (2014) investigaram o fluxo de água subterrânea para uma planície de inundação (várzea) da Argentina e sugeriram, baseados na altitude do terreno, que a água subterrânea também é aportada para o oceano nessa região.

Atualmente, um program de cooperação entre o *Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva* - MINCyT (Argentina) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Brasil) vem sendo desenvolvido na costa leste da Argentina, cujo principal objetivo é o entendimento do papel da DAS na biogeoquímica marinha da região.

Dados de ^{222}Rn e isótopos naturais de Rádio recentemente publicados sugerem que a DAS pode representar um processo particularmente importante na região costeira da Patagônia. De acordo com os autores, o gradiente hidráulico é provavelmente a principal forçante para a DAS (Torres et al., 2018).

Considerações Finais

A compilação dos estudos da Descarga de Água Subterrânea desenvolvidos na América do Sul mostra que, de 21 localidades investigadas, o estudo quantitativo da descarga (considerando tanto a taxa de descarga medida em cm dia^{-1} , como o fluxo medido em $\text{m}^3\text{dia}^{-1}$) foi realizado em apenas nove regiões.

Considerando apenas as seis regiões para as quais o fluxo da DAS ($\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$) foi estimado (Arraial do Cabo, Lima, Baía de Todos os Santos, Norte do Rio Grande do Sul, Pontal do Paraná e Baía de Sepetiba), pode-se concluir que o fluxo da DAS (aproximadamente $1.2 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$) é equivalente em volume à aproximadamente 70% da descarga do Rio Amazonas. Assim, uma estimativa mais abrangente da DAS possivelmente indicaria um fluxo ainda maior. De fato, um estudo baseado em dados de ^{228}Ra enfatiza que “o inventário de ^{228}Ra próximo à pluma do Rio Amazonas não é significativamente maior do que o inventário de ^{228}Ra em outras regiões da América do Sul, o que dá suporte à conclusão de que a DAS é a fonte dominante de ^{228}Ra comparado tanto à descarga sedimentar como aquela efetuada por rios (Moore et al., 2008).

Durante esta revisão, não foram encontrados nenhum estudo ou indicativo da DAS reportado para a Guiana, Guiana Francesa, Venezuela, Colômbia, Equador e Uruguai. No Chile, Peru, Argentina, estados brasileiros do Espírito Santo e Santa Catarina. Em alguns estados do norte e nordeste do Brasil os dados relativos à DAS são particularmente escassos. Isso indica onde os estudos futuros deverão ser concentrados com o intuito de avançar no entendimento da distribuição e magnitude da DAS na América do Sul.

Embora avanços significativos tenham ocorrido nos últimos vinte anos, questões-chave permanecem. Por exemplo:

- Quão significativo é a DAS como fonte de carbono para o sudeste do Oceano Pacífico e sudoeste do Oceano Atlântico?

- Qual é o papel da componente terrestre da DAS no transporte de poluentes para oceanos costeiros?

- Quão significativa é a DAS para a absorção biológica de carbono no sudeste do Oceano Pacífico e sudoeste do Oceano Atlântico?

- Quais são os aquíferos costeiros da América do Sul mais susceptíveis à salinização?

- Qual é o papel da carga de nutrientes e outros elementos efetuada via DAS para além da região costeira?

- Quais mudanças espaço-temporais da DAS são esperadas como resposta às mudanças climáticas?

Esforços que abordem tipos representativos de (a) aquíferos, (b) condições climáticas, e (c) dinâmica ambiental são necessários para compreensão integrada da DAS nas escalas regionais e global. Para isso, entende-se que projetos de cooperação internacional podem promover e melhorar o entendimento desse importante processo de troca entre o continente e o Oceano na América do Sul, o qual é hoje reconhecido como um componente importante do ciclo hidrológico global.

**Capítulo IV. A Descarga de Água Subterrânea para
a Plataforma Contiental do Sul do Brasil**

Resumo

O litoral não forma um limite físico para os sistemas de águas subterrâneas continentais. Ao longo da linha de costa, a água do mar pode intrudir os limites terrestres e as águas subterrâneas provenientes do continente podem fluir pelo fundo do mar por meio de um processo conhecido como Descarga de Água Subterrânea (DAS). Como as concentrações de nutrientes nas águas subterrâneas são geralmente mais de uma ordem de magnitude maior do que nas águas superficiais, este processo desempenha um papel significativo na biogeoquímica costeira. No presente trabalho, as descargas de água subterrânea para as regiões norte e sul da Plataforma Continental do Sul do Brasil foram estimadas, a partir da aplicação de um modelo baseado nos isótopos de Rádio curta vida (^{223}Ra e ^{224}Ra). A partir dessas estimativas, foi encontrado, por exemplo, um aporte de até $5.3 \times 10^6 \text{ mol dia}^{-1}$ de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) e até $1.1 \times 10^6 \text{ mol dia}^{-1}$ de fósforo inorgânico dissolvido (PID). Além disso, conclui-se que a DAS é mais significativa na porção norte da área de estudo (principalmente com relação ao aporte de NID e PID), sendo comparável à descarga efetuada pelo sistema Patos-Mirim.

Palavras-chave: DAS, Oceano Atlântico Sul, aporte de nutrientes

Abstract

The coast does not form a physical limit to the continental groundwater systems. Along the coastline, either the ocean water can move forward to the ground or the groundwater can flow along the seabed by a process known as Submarine Groundwater Discharge - SGD. As the nutrient concentrations in groundwater are generally more than one order of magnitude higher than in surface waters, this process plays an important role in the coastal biogeochemistry. In this study, the SGD to the north and south areas of the South Atlantic Continental Shelf were estimated through a radio-based model (^{223}Ra and ^{224}Ra). It was found, for example, a SGD-derived input of up to 5.3×10^6 mol day⁻¹ of dissolved inorganic nitrogen (DIN) and up to 1.1×10^6 mol day⁻¹ of dissolved inorganic phosphorus (DIP) was found. In addition, we concluded that SGD appears to be more significant in the northern region of the area (mainly in relation to NID and PID), and it is comparable to the Patos-Mirim System discharge.

Keywords: SGD, South Atlântic Ocean, nutrient input

Introdução

Águas costeiras dominadas pela descarga de rios e lagoas costeiras (e as plataformas continentais adjacentes) formam regiões marinhas de reconhecida importância nos ciclos biogeoquímicos globais, em função da contínua troca de água e constituintes químicos com o oceano (Rengarajan, 2015). A descarga de água subterrânea (DAS), no entanto, teve seu grau de importância no ciclo hidrológico global reconhecido apenas recentemente (Kwon et al., 2014; Moore, 2010), dada à sua natureza difusa, pouco visível e de difícil quantificação.

O processo de DAS foi definido em 2003 (Burnett et al., 2003) como “todo e qualquer fluxo de água subterrânea continental para o oceano, através do leito marinho”. Essa descarga compreende tanto a advecção de água doce como a de água marinha recirculada. A DAS pode assim ocorrer em escalas que variam de metros a quilômetros (Bratton, 2010) e ter a magnitude e a composição do fluxo influenciadas, por exemplo, por (i) mudanças sazonais da superfície piezométrica do aquífero; (ii) bombeamento pela maré e setup de ondas; (iii) convecção induzida por inversão de densidade e (iv) bio-turbação (Santos et al., 2012).

Muitos estudos vêm demonstrando a importância da DAS no balanço de nutrientes, radionuclídeos e elementos traço do oceano, conforme exposto no capítulo III. Como a água advectada através do leito marinho contém concentrações mais elevadas de nutrientes, carbono e metais do que as águas fluviais, a DAS pode muitas vezes desempenhar um papel mais importante que os rios para o balanço desses materiais no oceano (Moore, 2010).

Recentemente, alguns estudos permitiram o estabelecimento do grau de importância desse aporte de água subterrânea para o oceano em termos globais. Um estudo conduzido no Oceano Atlântico sugere que o input de água via DAS consiste entre 80 - 160 % do volume de água aportado pelos rios para o Oceano Atlântico (Moore, 2010). Quando considerados os oceanos Atlântico, Índico e Pacífico nesse balanço (entre os paralelos 70 °N e 60 °S), a importância do volume de água aportada via DAS é ainda mais significativa, de três a quatro vezes superior ao dos rios (Kwon et al., 2014).

Nesse contexto, a Plataforma Continental do Rio Grande do Sul (delimitada pelos paralelos 29 - 34 °S) é caracterizada pela elevada produtividade primária e secundária, com destacada importância como região pesqueira. Em 1995, Ciotti et al. sugeriram que essa elevada produtividade está diretamente relacionada ao aporte de água doce continental - rica em nutrientes - atribuída até então às descargas do Rio da Prata (Argentina-Uruguai) e da Lagoa dos Patos (sul do Brasil). Entretanto, em 2006, Windom et al. e Niencheski et al. (2007) estimaram um aporte significativo de macronutrientes e ferro associado à descarga de água subterrânea, sugerindo que esse pode ser também um processo de grande contribuição à produtividade da Plataforma.

Posteriormente, o estudo da DAS foi ampliada para outras áreas do litoral do Rio Grande do Sul (Attisano et al., 2008; Attisano, 2012; Attisano et al., 2013). Entretanto, estes estudos foram desenvolvidos de forma isolada, não tendo sido realizadas estimativas integradas em termos temporais e espaciais.

Tendo em mente a complexidade hidrodinâmica da região, esse estudo não tem a intenção de elucidar todos os processos e forçantes dos fluxos de água continental. Não obstante, objetivou-se estimar a DAS (e nutrientes associados) para a Plataforma continental do Sul do Brasil.

Materiais e Métodos

Área de estudo

A costa do Rio Grande do Sul (entre os paralelos 29 - 34 °S) é caracterizada pela presença de extensas praias arenosas (correspondentes à Barreira IV) e uma grande concentração de reservas hídricas superficiais e subterrâneas: no extremo norte encontra-se um rosário de lagoas costeiras (e.g., Lagoas Itapeva, Quadros e Barros) e a influência dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani; na porção intermediária, a Lagoa dos Patos; e ao sul, as Lagoas Mirim e Mangueira (figura IV.1). Esses corpos hídricos estão diretamente vinculados à descarga de água subterrânea, em função de estarem separadas do mar apenas por uma barreira permeável (Tomazelli e Villwock, 2005).

A Plataforma Continental adjacente ao Rio Grande do Sul possui um baixo gradiente batimétrico ($1,41 \text{ m km}^{-1}$) e entre 100 - 170 km de extensão. A circulação superficial nessa área é determinada pela Corrente Costeira Equatorial e pela presença das plumas do Rio da Prata e da Lagoa dos Patos. Em seu limite externo, é influenciada pelas Correntes do Brasil e das Malvinas, as quais se encontram formando a zona de Convergência Subtropical entre $33\text{-}38^\circ\text{S}$ (Tomazelli e Villwock, 2005).

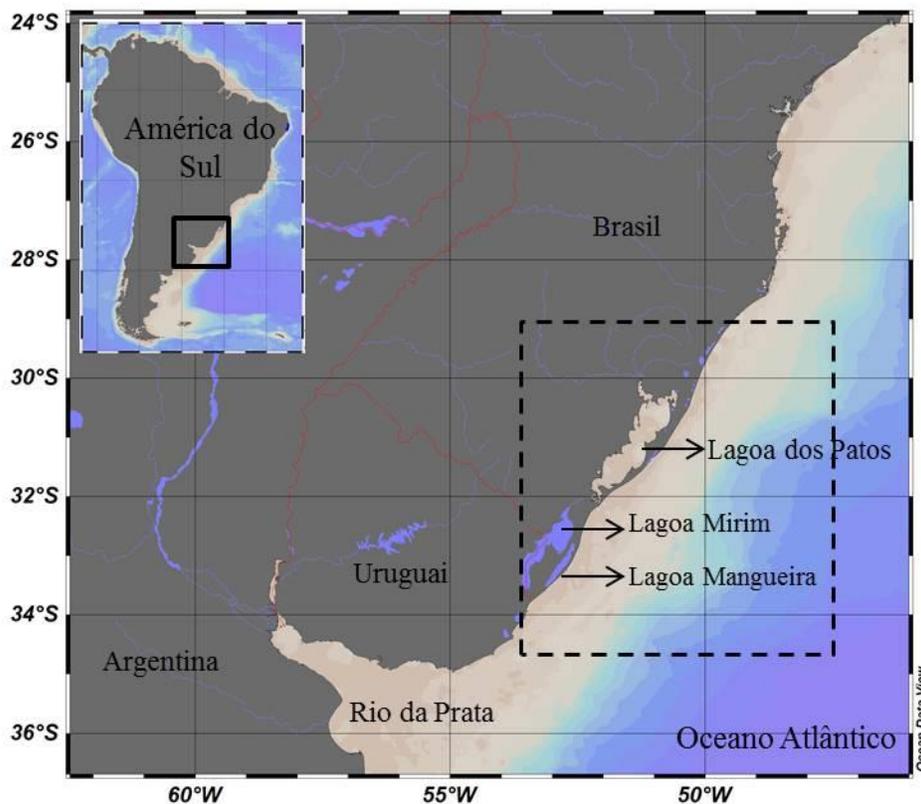


Figura IV.1 Região na qual a área de estudo (quadrado pontilhado) está inserida. As principais reservas hídricas superficiais estão indicadas.

O Rio da Prata, apesar de localizado muitos quilômetros ao sul da área de estudo ($\sim 340 \text{ km}$), tem sua pluma advectada por correntes costeiras até latitudes inferiores a 30°S (14) e, por isso, também será considerada neste estudo. A descarga do Rio da Prata não apresenta ciclo sazonal significativo; entretanto, o sentido da advecção de sua pluma é dependente dos ventos costeiros, os quais são favoráveis ao transporte no sentido NE durante o outono e o inverno austral (Piola et al., 2008).

Este estudo é baseado em dados inéditos obtidos nos cruzeiros INCT – Mar / COI (<http://www.inct.furg.br/>), cujos locais inseridos na rede amostral estão apresentados na figura IV.2. As quatro campanhas amostrais foram realizadas entre os meses de janeiro de 2013 (verão austral) e julho de 2015 e cada uma delas consistiu em duas abordagens. A primeira abordagem foi executada a bordo do N. Oc. Atlântico Sul durante os quatro cruzeiros INCT Mar-COI e a segunda foi realizada por via terrestre no ambiente subterrâneo da região de praia (as estações de praia estão apresentadas no anexo I):

(1) Coletas de amostras de água superficial do oceano (até 7 m de profundidade) em 31 estações distribuídas na plataforma continental interna do Rio Grande do Sul (entre 1,2 e 90 km da linha de costa). Essas amostras foram coletadas com garrafas de Niskin para as análises de nutrientes dissolvidos e com bombas submersíveis para as análises de ^{223}Ra e ^{224}Ra .

(2) Coleta de água do estuário subterrâneo (entre 1 e 2 m de profundidade) para determinar as concentrações de nutrientes e a atividade dos isótopos de Rádio no fluido advectante (*endmember*). Foram coletadas 18 amostras na linha de praia da região norte. Essas amostras foram coletadas através de um sistema piezômetro acoplado à uma bomba peristáltica (Charette et al., 2007). Esses dados, juntamente com os dados de 25 amostras apresentados por Attisano (2012), foram considerados como *endmembers* para as estimativas da DAS (dados de isótopos de Rádio curta-vida) e do aporte de nutrientes para o mar por essa via (dados de nutrientes).

Durante as amostragens, a salinidade e a temperatura da água foram medidas com um condutivímetro portátil (WTW-3310). As amostras de água destinadas à análise de nutrientes foram imediatamente filtradas (filtros de acetato de celulose, 0,45 μm), separadas em alíquotas de 20 a 40 mL e congeladas até a análise, realizada colorimetricamente, seguindo os protocolos descritos em Baumgarten et al. (2010) no Laboratório de Hidroquímica da FURG.

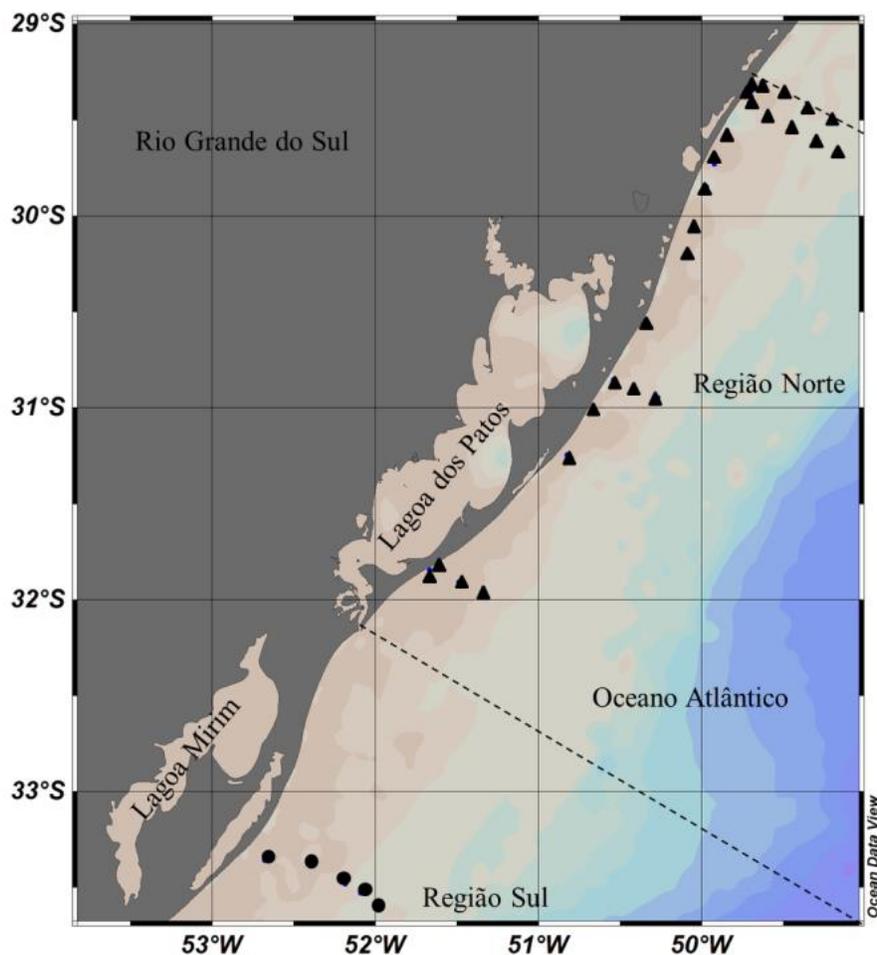


Figura IV.2 Pontos amostrados durante os cruzeiros INCT em janeiro de 2013 e julho de 2014 na região norte da área de estudo (triângulos) e em janeiro e julho de 2015 na região sul (círculos).

Para a análise da atividade do quarteto de Rádio, foram percolados grandes volumes de água (25 L para água subterrânea e entre 200 a 400L para água do mar) através de 10 a 20 g de fibra acrílica impregnada com MnO_2 , seguindo os procedimentos descritos em Moore e Reid (1973). A determinação das atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra foram iniciadas a bordo do navio, com o uso do RaDeCC, conforme Moore e Arnald, 1996.

Estimativa do coeficiente de difusão turbulenta (K_h)

A descarga de água subterrânea foi estimado de acordo com a metodologia proposta por Moore (2000), utilizando-se os isótopos de Rádio curta vida (^{223}Ra e ^{224}Ra).

Para a aplicação dessa, assume-se que:

- (i) Não há adição do traçador além daquele que ocorre na costa, o que pode ser garantido pela presença de uma forte pycnoclina isolando a camada superficial da coluna d'água;
- (ii) O traçador é conservativo e sua adição no sistema não varia aolongo do tempo;
- (iii) O sistema está em estado estacionário;
- (iv) A advecção (mudança do sinal do traçador em direção *offshore*) é negligenciável.

Assim, a atividade do traçador radioativo pode ser descrito pela equação X:

$$\frac{dA}{dt} = Kh * \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \lambda A \quad \text{Equação 5}$$

Sendo, Kh o coeficiente de difusão turbulenta, A a atividade do traçador, t o tempo, x a distância horizontal e λ representa a constante de decaimento do traçador.

Consideranto-se as condições de borda (A=Ai, quando X=0 e que A tende a zero quando x tende ao infinito), a equação 5 pode ser resolvida como:

$$A_x = A_0 \exp \left[-x \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \right] \quad \text{Equação 6}$$

Sendo Ax a atividade do traçador na distância x da costa e A0 a atividade do traçador quando x=0.

Um gráfico do logarítmo neperiano da atividade do traçador em função da distância (transecto perpendicular a costa) pode ser usado para calcular o Kh (figura IV.3).

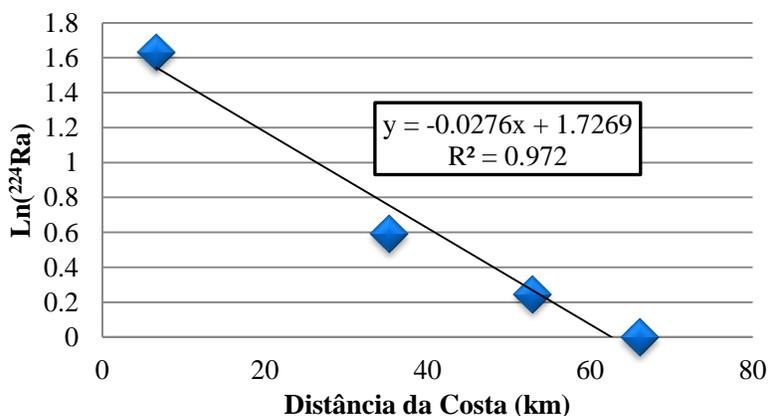


Figura IV.3 Exemplo de gráfico utilizado na estimativa do Kh que apresenta o logarítmo neperiano da atividade de ²²⁴Ra em função da distância da costa.

Nesse caso, a inclinação da reta (m , em $\text{km}^2\text{dia}^{-1}$) é descrita pela seguinte equação:

$$m = \sqrt{\frac{\lambda}{Kh}} \quad \text{Equação 7}$$

Isolando-se Kh e multiplicando-o pelo gradiente da atividade do traçador ao longo do transecto, obtem-se o fluxo do traçador conservativo (em $\text{dpm km}^2 \text{dia}^{-1}$). Todos os detalhes dessa estimativa estão descritos e exemplificados em Moore (2000).

Resultados e Discussão

Salinidade e Temperatura da Água Superficial

Na região norte da área de estudo, a salinidade da água superficial variou de 33.2 a 36.0 e a temperatura variou de 23.5 a 24.2 durante a campanha de verão (janeiro de 2013), enquanto que a salinidade ficou entre 26.6 e 32.2 e a temperatura, entre 15.8°C a 18.2°C durante a campanha de inverno (julho de 2014) na mesma região (anexo II).

Já na região sul da área de estudo, a salinidade variou entre 27.3 a 36.3 e a temperatura entre 23.6 °C a 27.5 °C durante o verão (janeiro de 2015) e, durante o inverno (julho de 2015), a salinidade esteve entre 24.6 e 35.9 e a temperatura entre 14.2 °C e 21.3 °C (ver anexo II).

Esses dados permitem identificar na área estudada, segundo os intervalos termohalinos propostos por (Möller et al., 2008), a presença massiva da Água Subtropical de Plataforma (ASTP) durante o verão e da Pluma do Rio da Prata (PRP) durante o inverno.

De acordo com Möller et al (2008), os ventos de nordeste (que favorecem a ressurgência) forçam a PRP para o sul. Nesse caso, a pluma tende a ocupar uma grande porção da plataforma continental em função do Transporte de Ekman. Durante o inverno, os ventos de sudoeste deslocam a PRP para o Norte, mas essa tende a ocupar uma faixa estreita paralela à costa. Ainda de acordo com esses autores, o campo de vento (mais do que o total de água doce aportado) é o fator preponderante neste padrão de comportamento, descrito em vários trabalhos desenvolvidos na região (Piola et al., 2008).

Distribuição dos Isótopos de Rádio curta-vida na Água Superficial

Os isótopos de Rádio de curta-vida, ^{223}Ra (T_{1/2} 11.4 dias), ^{224}Ra (T_{1/2} 3.66 dias) são regenerados pelo decaimento de seus isótopos pais (Th), geralmente adsorvidos no material particulado e/ou sedimento. A incorporação de radioisótopos na água subterrânea, assim como a maioria dos demais elementos químicos, ocorre a partir das rochas e minerais com que a água mantém contato. Esse processo se dá através dissolução de sais (e.g., urânio), suspensão de colóides (e.g.,tório) ou de partículas de minerais que contêm os elementos radioativos (Attisano, 2012).

Em água doce, tanto o Tório como o Rádio tendem a permanecer na fase particulada. Quando essas partículas encontram a água do mar, o Rádio tende a ser desorvido em função do aumento da força iônica, enquanto o Tório tende a permanecer na fase particulada (Dias et al., 2016). Assim, os isótopos de Th fornecem continuamente isótopos de Ra curta vida para a água do mar basicamente através da descarga de rios, do contato com o sedimento ou da descarga de água subterrânea.

Na região norte da área de estudo, a atividade de ^{224}Ra variou de 0.24 ± 0.10 dpm100L⁻¹ a 28.77 ± 0.94 dpm100L⁻¹ no verão e entre 0.36 ± 0.17 dpm100L⁻¹ e 35.88 ± 4.92 dpm100L⁻¹ durante o inverno. Na mesma região, o ^{223}Ra variou entre 0.11 ± 0.03 dpm100L⁻¹ a 2.04 ± 0.09 dpm100L⁻¹ durante a campanha de verão, enquanto que durante o inverno, a atividade de ^{223}Ra variou entre 0.10 ± 0.10 e 0.74 ± 0.10 dpm100L⁻¹.

Na região sul, a variação da atividade de ^{224}Ra foi de 0.23 ± 0.09 a 8.92 ± 1.33 durante o verão e entre 1.00 ± 0.10 e 16.58 ± 0.33 dpm100L⁻¹ durante o inverno. Já as atividades de ^{223}Ra variaram entre 0.1 ± 0.1 a 0.75 ± 0.13 dpm100L⁻¹ durante a campanha de verão e entre 0.1 ± 0.1 e 1.32 ± 0.12 dpm100L⁻¹ durante o inverno.

As atividades dos isótopos de Rádio curta-vida em excesso na superfície (até 6 metros de profundidade) não apresentou uma correlação significativa com a salinidade (figura IV.4) , indicando que essa distribuição não é exclusivamente relacionada à entrada de água doce. Possivelmente, isso ocorre porque a DAS, por definição, pode ser constituída tanto de água doce como de água do mar recirculada no estuário subterrâneo, o que frequentemente não altera a salinidade do corpo de água receptor (Moore, 2000b).

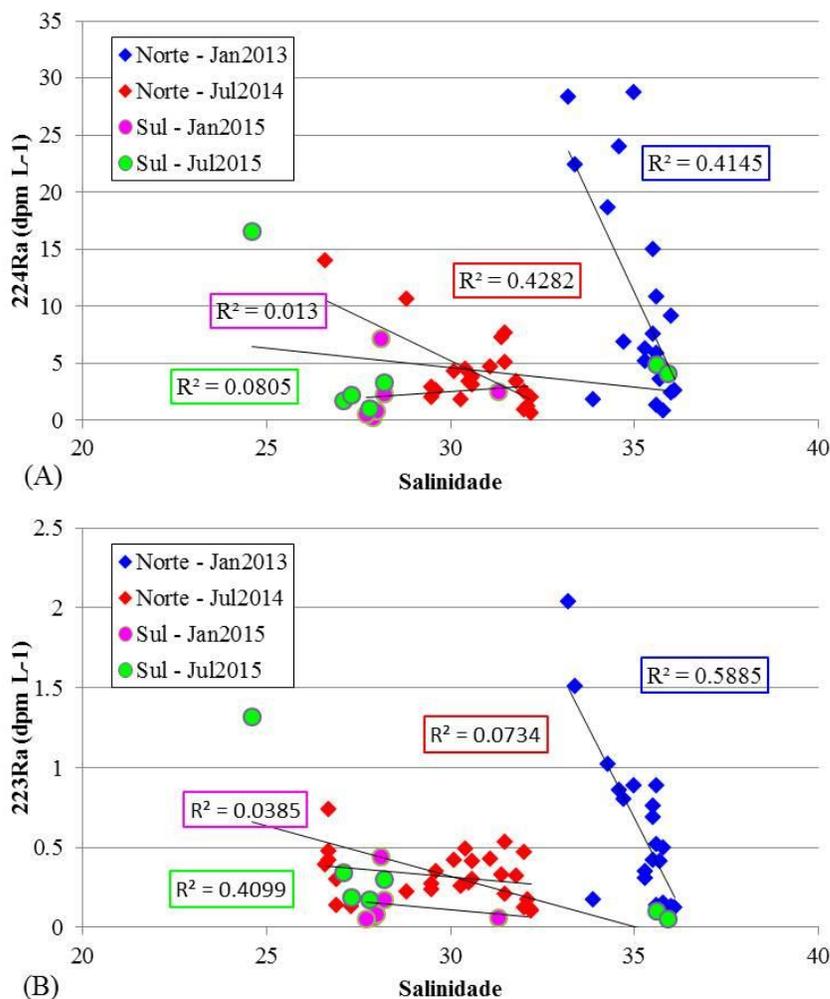


Figura IV.4 Atividade de (A) ^{224}Ra e (B) ^{223}Ra versus salinidade para os quatro cruzeiros INCT. Os coeficientes de correlação de Spearman (R^2) também estão apresentados e seguem os padrões de cores das séries.

Na região sul as atividade de ^{223}Ra e ^{224}Ra foram em média 25% superiores no inverno (julho de 2015) quando comparadas ao verão (janeiro de 2015). Nessa área a presença da pluma do Rio da Prata é responsável pela redução da salinidade e o intenso aporte de sedimentos terrígenos sobre a plataforma (Piola et al., 2008). Durante o inverno, a pluma tende a ocupar uma estreita faixa (na camada superficial da coluna d'água) próxima à costa, a qual se dirige para o norte. Evidentemente, a pluma do Rio da Prata pode carregar isótopos de Rádio curta vida para a região localizada ao sul da área de estudo, explicando esse aumento durante o inverno.

Na busca por entender a influência do Rio da Prata na distribuição dos isótopos de Rádio curta vida na área estudada, duas amostras da pluma do rio foram coletadas (em julho de 2016) diretamente da zona de surf (estações La Plata 1 e 2 no anexo II), nas quais foram medidas a salinidade e as atividades de ^{224}Ra e ^{223}Ra (segundo Moore e Arnald, 1996). Essas amostras tiveram salinidades iguais a 6.0 e 14.7, atividades de ^{224}Ra de 17.4 ± 2.26 e 6.0 ± 0.6 dpm 100L^{-1} e de ^{223}Ra igual a 1.07 ± 0.2 e 0.36 ± 0.1 dpm 100L^{-1} . Esses resultados sugerem que as atividades de ^{224}Ra e ^{223}Ra na pluma são elevadas (pelo menos em salinidade intermediária) e que, por isso, essa pode influenciar consideravelmente as atividades de ^{224}Ra e ^{223}Ra na região sul da área estudada. Entretanto, é necessário se considerar a diluição sofrida pela pluma, além das perdas por decaimento ao longo do trajeto.

Na região norte houve, ao contrário, uma diminuição das atividades dos referidos isótopos (~45%) do verão (janeiro de 2013) para o inverno (julho de 2014). Nessa área, a influência da pluma do Rio da Prata parece não ser expressiva com relação à atividade dos isótopos de Rádio curta vida, fato também reportado por Niencheski et al. (2014). Possivelmente, com o tempo transcorrido até que a pluma do Rio da Prata chegue à região (velocidade de 100 – 150 km/mês, segundo Piola et al., 2008), a maioria do ^{223}Ra (meia-vida de 11.4 dias), ^{224}Ra (meia-vida de 3.66 dias) em excesso é perdida por decaimento.

A descarga de água doce da Lagoa dos Patos, maior durante os períodos de inverno, (Castelão e Möller Jr., 2006) também não justifica essa diminuição das atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra na água superficial durante o inverno (quando o porte de ^{224}Ra e ^{223}Ra efetuado pelo rio é maior).

Segundo Gonnee et al. (2013), os ciclos sazonais dos inventários de Rádio na coluna d'água geralmente resultam de mudanças no volume aportado via DAS, da mudança da atividade de Rádio na água subterrânea ou uma combinação dos dois. Assim, é razoável supor que a distribuição desses isótopos na região norte da área de estudo esteja associada à maior concentração dos mesmos no fluido advectado durante os meses de verão ou ao incremento do volume da DAS. Os dados da atividade de ^{223}Ra e ^{224}Ra na água subterrânea apontam que a atividade desses isótopos na água subterrânea da região de praia é em

média maior na estação mais seca (tabela IV.1) . Entretanto, existe grande variabilidade da atividade de ^{223}Ra e ^{224}Ra dentro do mesmo período para que diferenças significativas sejam apontadas.

Tabela IV.1 Médias das atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra na água subterrânea da região norte da área de estudo em janeiro de 2013 e julho de 2014.

Período	$^{224}\text{Ra}_{\text{exc}}$	DP	$^{223}\text{Ra}_{\text{exc}}$	DP
<i>(dpm 100L⁻¹)</i>				
Jan-13	164.252	85.1895	4.765	1.75861
Jul-14	117.00	44.06	4.02	0.68

*DP = desvio padrão

Estimativa da Descarga de Água Subterrânea

Devido ao comportamento geoquímico dos isótopos naturais de Rádio, esses vêm sendo crescentemente utilizados como traçadores da Descarga de Água Subterrânea. Como são considerados conservativos na água do mar (a atividade é afetada apenas pelos processos de mistura), uma vez determinada a quantidade do isótopo presente na área de interesse, descontadas as demais fontes (descarga de rios e difusão do sedimento), a quantidade do traçador oriundo da descarga de água subterrânea pode ser determinada (Moore, 1996).

Diferentes modelos baseados no balanço de massa do Rádio foram propostos para quantificar a descarga de águas subterrâneas para a região costeira oceânica (Burnett et al., 2006; Moore, 2000a; Moore, 2000b; Peterson et al., 2009). O modelo utilizado no presente trabalho é baseado na constante de difusão de ^{223}Ra , criado por (Moore, 2000b) e detalhadamente descrito por Attisano (2012).

Destaca-se que para as estimativas apresentadas neste trabalho considerou-se a camada superficial (ou de mistura) igual a sete metros e as extensões das linhas de costa igual a 240 km para a região norte e 220 km para a região sul.

Os resultados para ambas as áreas estão apresentadas na tabela IV.2, assim como os dados de estudos previamente desenvolvidos em cada região. As estimativas apresentadas nesse trabalho são consistentes com aqueles apresentados em estudos prévios (Windom et al, 2006; Niencheski et al., 2007, Attisano et al., 2012).

Tabela IV.2 Estimativa da Descarga de Água Subterrânea para as regiões norte e sul da área de estudo em períodos de baixa (novembro, maio e janeiro) e alta (setembro e julho) pluviosidade.

Região	Período de Amostragem	Descarga de Água Subterrânea (m³ dia⁻¹)
Norte	Novembro de 2003*	8.5E+07
Sul	Setembro de 2008**	5.3E+07
Sul	Maio de 2008**	8.1E+07
Sul	Julho de 2009**	5.3E+07
Norte	Janeiro de 2013	8.8E+07
Norte	Julho de 2014	9.5E+07
Sul	Janeiro de 2015	6.8E+07
Sul	Julho de 2015	7.9E+07

Dados retirados de *Windom et al (2006) e **Attisano et al. (2012).

Em termos gerais, parece haver uma diferença no volume de água subterrânea aportado para a região norte com relação à região sul. Considerando todas as estimativas, o volume aportado na região norte é em média 34% superior do que a DAS para a região sul da área estudada. Além disso, o tempo de residência da água subterrânea estimado para a porção norte é maior, entre 8 e 12 dias (Windom et al, 2006), do que o estimado para a região sul, entre 2 a 9 dias (Attisano, 2012). Isso, somado à grande probabilidade da ocorrência da descarga de água subterrânea oriunda do Sistema Aquífero Guarani (via DAS) na metade norte da região (Windom et al., 2006 e Niencheski et al., 2014) pode explicar a maior atividade dos isótopos de Ra curta-vida na região norte, conforme comentado no item anterior.

Comparando os diferentes períodos amostrados neste estudo, nota-se que a SGD foi levemente maior (~10%) nos períodos de alta pluviosidade (inverno austral) do que nos baixa pluviosidade (verão austral). Entretanto, ao se considerar todas as estimativas (incluindo aquelas apresentadas em estudos pretéritos), os resultados apontam que a DAS é em média 15% maior em períodos de baixa pluviosidade, o que já foi observado em outras regiões (Bollinger and Moore, 1993; Kelly and Moran, 2002; Moore, 1987).

Como essas diferenças estão próximas do erro agregado à estimativa, é difícil formular qualquer conclusão. Especula-se, ainda assim, que esse possível aumento da DAS durante os períodos de baixa pluviosidade esteja relacionado às marés meteorológicas.

Machado (2007) concluiu, a partir de medições de níveis piezométricos da margem oeste da Lagoa dos Patos (região norte da área de estudo), que a hidrodinâmica da água subterrânea nessa localidade é fortemente influenciada pelo nível da laguna. Ocorre que, durante os meses de verão, os ventos predominantes de NE causam abaixamento do nível do mar na região costeira e aumento do nível na porção sul da laguna (Castelão e Möller, 2003). Essa dinâmica aumenta o gradiente hidráulico entre o nível do aquífero e o oceano, o que pode favorecer a DAS para o oceano.

Input de nutrientes via SGD

Assim como nos estuários superficiais, nos estuários subterrâneos podem ser observadas intensas interações biogeoquímicas. De acordo com Niencheski & Windom (2015), essa região em que ocorre a mistura entre a água de origem marinha e de origem continental, funciona como um reator que interage com as águas superficiais circundantes (água da chuva, de rios, lagoas e do mar). Como as concentrações de nutrientes nas águas subterrâneas são geralmente mais de uma ordem de magnitude maior do que nas águas superficiais, a DAS geralmente desempenha um papel significativo na biogeoquímica costeira (Burnett et al., 2003).

Uma vez estimado o volume de água aportado e sabendo-se a concentração de nutrientes no fluido advectado, é possível estimar o *input* de nutrientes para o oceano via DAS. Ocorre que no processo de descarga de água subterrânea, por definição, o fluido

advectado pode ser constituído tanto de água doce, como de água do mar recirculada no estuário subterrâneo (Moore, 1999). Por se tratar de um processo dinâmico, a determinação da concentração de nutrientes no fluido advectante é complexa e agrega muitas incertezas.

Neste estudo, foram adotados os valores médios da concentração de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID, considerado a soma das formas NO_2^- , NO_3^- e nitrogênio amoniacal), fósforo inorgânico dissolvido (PID) e silício reativo dissolvido (SiRD) encontrados nos poços piezométricos (região de praia) amostrados na região norte e na região sul (dados apresentados no anexo II).

Conforme esperado, o aporte de NID é predominantemente na forma de nitrogênio amoniacal (~80%). De acordo com Santos et al. (2012), a biogeoquímica de estuários subterrâneos é frequentemente dominada por condições anóxicas. Essas condições redutoras acarretam geralmente em elevadas proporções de nitrogênio amoniacal biodisponível.

Já o fósforo, em função de ser tipicamente mais reativo a partículas do que o nitrogênio, é esperado que seja menos mobilizado na água subterrânea. Isso frequentemente gera a descarga de fluidos via DAS com razões N:P bem superiores àquelas requeridas pelos produtores primários (Robinson et al., 2018). No entanto, os resultados demonstram uma razão N:P no fluido advectado bastante inferior ao esperado, sendo mais elevada na porção sul da área de estudo (em média igual a 4.2 para a região norte e 7.1 para a região sul). Esses valores são bastante próximos à razão reportada por Niencheski e Windom (2015) para a mesma região (~ 5.0). Segundo esses autores, a água subterrânea da região estudada é claramente enriquecida em fósforo, possivelmente em função do depósito de sólidos contendo matéria orgânica, fosfatos e carbonatos no estuário subterrâneo, além da possibilidade da influência do uso de fertilizantes no enriquecimento da água subterrânea com compostos nitrogenados.

Os resultados apontam ainda um aporte significativamente maior de NID e PID para a porção norte da área de estudo. Isso decorre da maior concentração desses compostos no

fluido advectado, os quais são em média entre 30 e 60% mais concentrados na água subterrânea da região norte. Já o silício reativo dissolvido (SiRD) parece ter concentrações semelhantes nos fluidos advectados via DAS e, portanto, o aporte deste entre as áreas é comparável. Tais diferenças podem ser resultantes de fatores relacionados à origem, tempo de residência e histórico da água subterrânea, da hidrodinâmica do oceano adjacente (que afeta a intrusão de água do mar no estuário subterrâneo), da constituição mineralógica do aquífero ou influência de ações antrópicas (Niencheski et al., 2014), o que permanece pouco conhecido.

Tabela IV.3 Aportes de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), fósforo isorgânico dissolvido (PID) e silício reativo dissolvido (SiRD) via descarga de água subterrânea (DAS) nas regiões norte e sul, em período de alta pluviosidade (julho) e baixa pluviosidade (janeiro).

Região	Período de Amostragem	Input de nutrientes (mol dia ⁻¹)		
		NID	PID	SiRD
Norte	Janeiro de 2013	3.3E+06	8.0E+05	1.1E+07
Norte	Julho de 2014	3.6E+06	8.7E+05	1.2E+07
Sul	Janeiro de 2015	1.7E+06	2.4E+05	9.7E+06
Sul	Julho de 2015	2.0E+06	2.8E+05	1.1E+07

Aporte de nutriente via DAS comparado aos rios da região

Estudos em escalas locais e regionais têm demonstrado que o fluxo de nutrientes associado à DAS pode ser comparável ou até maior que o aporte efetuado pelos rios (Moore et al., 2008). Por exemplo, (Rodellas et al., 2015) demonstrou que o fluxo de nutrientes via DAS para o Mar mediterrâneo é comparável ao *input* efetuado pelos rios naquela região. Moore (2008) e Kwon et al. (2014), estudando a SGD em escala global, concluíram que o aporte de ²²⁸Ra (e outros elementos) via DAS é similar ao total aportado pelos rios no Oceano Atlântico.

Na área estudada, os sistemas Rio da Prata e Lagoa dos Patos constituem as principais fontes de descarga de água superficial (e elementos associados) para a Plataforma Continental do Sudoeste do Atlântico. Niencheski e Windom (1994) estimaram o aporte de NID, PID e SiRD efetuado pela Lagoa dos Patos, enquanto que Nagy et al. (2002) estimaram a descarga desses compostos efetuado pelo Rio da Prata.

A partir da comparação dos dados publicados nos trabalhos supracitados com aqueles apresentados nesse trabalho, é possível comparar importância da DAS em relação à descarga de nutrientes para a área estudada (tabela IV.4). É importante salientar que nessa estimativa foi considerado o fluxo total de nutrientes via DAS, independentemente da origem e característica do fluido advectado (i.e., água doce ou água do mar recirculada).

Tabela IV.4 Estimativas dos aportes de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), fósforo inorgânico dissolvido (PID) e silício reativo dissolvido (SiRD) via descarga de água subterrânea (DAS), descarga da Lagoa dos Patos e do Rio da Prata.

Aporte de nutrientes (mol dia⁻¹)			
	DAS	Lagoa dos Patos*	La Prata**
NID	5.3E+06	1.2E+06	2.1E+09
PID	1.1E+06	5.0E+05	1.8E+10
SiRD	2.2E+07	1.3E+07	2.1E+11

*Niencheski e Windom, 1994; **Nagy et al., 2002.

Segundo as estimativas apresentadas, ao somar os aportes efetuados via DAS nos 460 km de linha de costa (regiões norte e sul da margem leste do estado do Rio Grande do Sul), as descargas de NID, SiRD e PID são comparáveis às descargas efetuada pela Lagoa dos Patos, mas entre três e cinco ordens de magnitude inferior ao aporte efetuado pelo Rio da Prata.

Conclusão

A distribuição e a variação temporal dos isótopos de ^{224}Ra e ^{223}Ra na água superficial da região adjacente ao Rio Grande do sul parecem estar associadas aos seguintes fatores:

- (i) à hidrodinâmica da pluma do Rio da Prata;
- (ii) ao efeito local e remoto do vento no gradiente hidráulico entre o nível piezométrico do aquífero superficial (associado ao nível da Lagoa dos Patos) e o oceano;
- (iii) à biogeoquímica do estuário subterrâneo.

Ao comparar as regiões norte e sul da área de estudo, conclui-se que a DAS é maior na metade norte da área, tanto em termos de volume como com relação ao aporte de NID e PID. Já a variação temporal observada (entre períodos secos e chuvosos) é muito próxima ao erro envolvido nas estimativas, o que dificulta interpretações conclusivas.

Somando o aporte efetuado por ambas as regiões, a contribuição da DAS no aporte de nutrientes para o Sudeste do Atlântico Sul tem ordem de magnitude semelhante à descarga efetuada pela Lagoa dos Patos, porém é significativamente menor que o aporte efetuado pelo Rio da Prata.

Considerações Finais

Este trabalho apresentou conclusões importantes no que diz respeito à metodologia para a determinação dos isótopos de Rádio curta-vida, utilizados na investigação de um grande número de processos oceanográficos. Além disso, apontou o estado atual do conhecimento do processo de Descarga de Água Subterrânea (DAS) na América do sul, os locais em que as investigações sobre o tema são mais necessárias e a contribuição da DAS para a Plataforma Continental do Sul do Brasil em termos de aporte de nutrientes. Com vistas ao progresso da ciência, apresentam-se alguns pontos que merecem o interesse da comunidade científica em um futuro próximo.

Com relação à metodologia, ainda são necessárias investigações voltadas:

- (I) Ao efeito da umidade dos cartuchos na medida de ^{224}Ra e ^{228}Th na fase particulada;
- (II) À viabilidade da aplicação dos cartuchos na medida de ^{223}Ra e ^{227}Ac na fase particulada;
- (III) Ao uso do par ^{228}Th - ^{224}Ra na investigação da dinâmica de partículas de regiões costeiras.

Com relação aos processos ambientais relacionados à DAS, os seguintes temas permanecem não elucidados:

- (I) as transformações biogeoquímicas da água no interior do estuário subterrâneo;
- (II) a contribuição do sedimento na difusão de isótopos naturais de Rádio para a coluna d'água;
- (III) o aporte de nutrientes, carbono e elementos traço efetuado a partir da interface sedimento-coluna d'água, incluindo os sangradouros da região;
- (IV) o aporte de contaminantes resultantes, por exemplo, de atividades agrícolas via DAS;

- (V) a influência dos sistemas aquíferos profundos na DAS para a Plataforma Continental do Sul do Brasil;
- (VI) o comportamento geoquímico dos referidos isótopos nas regiões estuarinas da Lagoa dos Patos e da Pluma do Rio da Prata em termos de adsorção (desorção) de (em) partículas;
- (VII) a carga de nutrientes, carbono orgânico e elementos traço aportada pelo Rio da Prata na Plataforma Continental do Sul do Brasil;
- (VIII) a investigação da salinização de aquíferos costeiros, principalmente na região sul da área estudada.

Referências

- Attisano, K.K., 2012. Aporte subterrâneo: uma fonte complementar de nutrientes para a Costa Sul do Brasil e plataforma adjacente., Universidade Federal do Rio Grande, 203 pp.
- Attisano, K.K. et al., 2008. Evidences of continental groundwater inputs to the shelf zone in Albardão, RS, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 56: 189-200.
- Attisano, K.K. et al., 2013. Submarine groundwater discharge revealed by radium isotopes (Ra-223 and Ra-224) near a paleochannel on the Southern Brazilian continental shelf. *Brazilian Journal of Oceanography*, 61: 195-200.
- Babu, D.S., Sahai, A.K., Noernberg, M.A. and Marone, E., 2008. Hydraulic response of a tidally forced coastal aquifer, Pontal do Paraná, Brazil. *Hydrogeology journal*, 16(7): 1427-1439.
- Bacon, M.P. and Anderson, R.F., 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 87(C3): 2045-2056.
- Baskaran, M., Hong, G.-H. and Santschi, P.H., 2009a. 13 Radionuclide Analysis in Seawater. *Practical Guidelines for the Analysis of Seawater*: 259.
- Baskaran, M., Swarzenski, P.W. and Biddanda, B.A., 2009b. Constraints on the utility of MnO₂ cartridge method for the extraction of radionuclides: A case study using ²³⁴Th. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(4).
- Bhatti, I.A., Hayat, M.A. and Iqbal, M., 2012. Assessment of thorium in the environment (a review). *J. Chem. Soc. Pak*, 34(4): 1012.

- Bokuniewicz, H. et al., 2008. Direct measurements of submarine groundwater discharge (SGD) over a fractured rock aquifer in Flamengo Bay Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 466-472.
- Bollinger, M. and Moore, W., 1993. Evaluation of salt marsh hydrology using radium as a tracer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2203-2212.
- Bourquin, M. et al., 2008. Comparison of techniques for pre-concentrating radium from seawater. *Marine Chemistry*, 109(3-4): 226-237.
- Bratton, J.F., 2010. The Three Scales of Submarine Groundwater Flow and Discharge across Passive Continental Margins. *The Journal of Geology*, 118(5): 565-575.
- Burnett, W., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W. and Taniguchi, M., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, 66(1-2): 3-33.
- Burnett, W.C. et al., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of The Total Environment*, 367(2): 498-543.
- Burt, W.J. et al., 2014. Radium isotopes as a tracer of sediment-water column exchange in the North Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(8): 786-804.
- Cable, J.E., Bugna, G.C., Burnett, W.C. and Chanton, J.P., 1996. Application of ^{222}Rn and CH_4 for assessment of groundwater discharge to the coastal ocean. *Limnology and Oceanography*, 41(6): 1347-1353.
- Cable, J.E. and Martin, J.B., 2008. In situ evaluation of nearshore marine and fresh pore water transport into Flamengo Bay, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 473-483.
- Cai, P., Shi, X., Moore, W.S. and Dai, M., 2012. Measurement of ^{224}Ra : ^{228}Th disequilibrium in coastal sediments using a delayed coincidence counter. *Marine Chemistry*, 138: 1-6.

- Cai, P. et al., 2014. ^{224}Ra : ^{228}Th disequilibrium in coastal sediments: Implications for solute transfer across the sediment–water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 68-84.
- Charette, M.A. et al., 2007. Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(18-20): 1989-1998.
- Cochran, J. et al., 2000. Short-lived thorium isotopes (^{234}Th , ^{228}Th) as indicators of POC export and particle cycling in the Ross Sea, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47(15): 3451-3490.
- Costa, O.S., Attrill, M.J. and Nimmo, M., 2006. Seasonal and spatial controls on the delivery of excess nutrients to nearshore and offshore coral reefs of Brazil. *Journal of Marine Systems*, 60(1): 63-74.
- Costa, O.S., Leão, Z.M.A.N., Nimmo, M. and Attrill, M.J., 2000. Nutrifcation impacts on coral reefs from northern Bahia, Brazil. *Hydrobiologia*, 440(1): 307-315.
- Dias, T.H. et al., 2016. Radium isotope (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra and ^{228}Ra) distribution near Brazil's largest port, Paranaguá Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 111(1): 443-448.
- Dimova, N., Dulaiova, H., Kim, G. and Burnett, W.C., 2008. Uncertainties in the preparation of ^{224}Ra Mn fiber standards. *Marine Chemistry*, 109(3-4): 220-225.
- Dold, B., 2007. Biogeochemical Processes in Mine Tailings with Special Focus on Marine Shore Tailings Deposits and their Remediation. *Advanced Materials Research*, 20: 177-185.

- Dold, B., Diaby, N. and Spangenberg, J.E., 2011. Remediation of a Marine Shore Tailings Deposit and the Importance of Water–Rock Interaction on Element Cycling in the Coastal Aquifer. *Environmental Science & Technology*, 45(11): 4876-4883.
- Fanjul, E., Grela, M.A., Canepuccia, A. and Iribarne, O., 2008. The Southwest Atlantic intertidal burrowing crab *Neohelice granulata* modifies nutrient loads of phreatic waters entering coastal area. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 79(2): 300-306.
- Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P. and Dulaiova, H., 2008. Uncertainties associated with ^{223}Ra and ^{224}Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Marine Chemistry*, 109(3-4): 198-219.
- Geibert, W. et al., 2008. The release of dissolved actinium to the ocean: a global comparison of different end-members. *Marine Chemistry*, 109(3): 409-420.
- Geibert, W. et al., 2013. ^{226}Ra determination via the rate of ^{222}Rn ingrowth with the Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Limnology and Oceanography: Methods*, 11: 594-603.
- Giffin, C., Kaufman, A. and Broecker, W., 1963. Delayed coincidence counter for the assay of actinon and thoron. *Journal of Geophysical Research*, 68(6): 1749-1757.
- Godoy, J.M. et al., 2006. ^{228}Ra and ^{226}Ra in coastal seawater samples from the Ubatuba region: Brazilian southeastern coastal region. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(4): 730-736.
- Godoy, J.M. et al., 2013. Groundwater and surface water quality in a coastal bay with negligible fresh groundwater discharge: Arraial do Cabo, Brazil. *Marine Chemistry*, 156: 85-97.

- Gonneea, M.E., Mulligan, A.E. and Charette, M.A., 2013. Seasonal cycles in radium and barium within a subterranean estuary: Implications for groundwater derived chemical fluxes to surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 119: 164-177.
- Groen, J., 1998. Hydrogeological investigations in Suriname. *The History of Earth Sciences in Suriname*. Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences, Netherlands Institute of Applied Geoscience: 129-174.
- Groen, J., Velstra, J. and Meesters, A.G.C.A., 2000. Salinization processes in paleowaters in coastal sediments of Suriname: evidence from $\delta^{37}\text{Cl}$ analysis and diffusion modelling. *Journal of Hydrology*, 234(1): 1-20.
- Hancock, G. and Murray, A., 1996. Source and distribution of dissolved radium in the Bega River estuary, Southeastern Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 138(1-4): 145-155.
- Hatje, V. et al., 2017. Applications of radon and radium isotopes to determine submarine groundwater discharge and flushing times in Todos os Santos Bay, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 178(Supplement C): 136-146.
- Henderson, P.B., Morris, P.J., Moore, W.S. and Charette, M.A., 2012. Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 296(1): 357-362.
- Johannes, R.E., 1980. The Ecological Significance of the Submarine Discharge of Groundwater. *Marine Ecology Progress Series*, 3(4): 365-373.
- Karakouzian, M., Candia, M.A., Wyman, R.V., Watkins, M.D. and Hudyma, N., 1997. Geology of Lima, Peru. *Environmental & Engineering Geoscience*, 3(1): 55-88.

- Kelly, R. and Moran, S., 2002. Seasonal changes in groundwater input to a well-mixed estuary estimated using radium isotopes and implications for coastal nutrient budgets. *Limnology and Oceanography*, 47(6): 1796-1807.
- King, J.N., 2012. Synthesis of benthic flux components in the Patos Lagoon coastal zone, Rio Grande do Sul, Brazil. *Water Resources Research*, 48.
- Kooi, H. and Groen, J., 2001. Offshore continuation of coastal groundwater systems; predictions using sharp-interface approximations and variable-density flow modelling. *Journal of Hydrology*, 246(1): 19-35.
- Kriete, C., Suckow, A. and Harazim, B., 2004. Pleistocene meteoric pore water in dated marine sediment cores off Callao, Peru. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59(3): 499-510.
- Kwon, E.Y. et al., 2014. Global estimate of submarine groundwater discharge based on an observationally constrained radium isotope model. *Geophysical Research Letters*, 41(23): 8438-8444.
- Legeleux, F. and Reyss, J.-L., 1996. ^{228}Ra : ^{226}Ra activity ratio in oceanic settling particles: implications regarding the use of barium as a proxy for paleoproductivity reconstruction. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 43(11): 1857-1863.
- Luo, S., Ku, T.-L., Kusakabe, M., Bishop, J.K. and Yang, Y.-L., 1995. Tracing particle cycling in the upper ocean with ^{230}Th and ^{228}Th : An investigation in the equatorial Pacific along 140 W. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 42(2-3): 805-829.
- Machado, C.d.S., 2007. Balanço hídrico superficial da Lagoa dos Patos e sua influência sobre a água subterrânea.

- Maiti, K. et al., 2014. Determination of particulate and dissolved ^{228}Th in seawater using a delayed coincidence counter. *Marine Chemistry*.
- Marchetti, Z.Y. and Carrillo-Rivera, J.J., 2014. TRACING GROUNDWATER DISCHARGE IN THE FLOODPLAIN OF THE PARANA RIVER, ARGENTINA: IMPLICATIONS FOR ITS BIOLOGICAL COMMUNITIES. *River Research and Applications*, 30(2): 166-179.
- McCoy, C.A. and Corbett, D.R., 2009. Review of submarine groundwater discharge (SGD) in coastal zones of the Southeast and Gulf Coast regions of the United States with management implications. *Journal of Environmental Management*, 90(1): 644-651.
- Möller, O.O., Piola, A.R., Freitas, A.C. and Campos, E.J.D., 2008. The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off southeastern South America. *Continental Shelf Research*, 28(13): 1607-1624.
- Moon, D., Burnett, W., Nour, S., Horwitz, P. and Bond, A., 2003. Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO_2 resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 59(4): 255-262.
- Moore, 2010. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Ann Rev Mar Sci*, 2: 59-88.
- Moore, W.S., 1987. Radium 228 in the South Atlantic Bight. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 92(C5): 5177-5190.
- Moore, W.S., 1996a. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments. *Nature*, 380(6575): 612-614.
- Moore, W.S., 1996b. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4645-4652.

- Moore, W.S., 2000a. Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra . *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 105(C9): 22117-22122.
- Moore, W.S., 2000b. Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Continental Shelf Research*, 20(15): 1993-2007.
- Moore, W.S., 2008. Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting. *Marine Chemistry*, 109(3): 188-197.
- Moore, W.S. and Arnold, R., 1996. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research*, 101(C1): 1321.
- Moore, W.S. et al., 2011. Radium-based pore water fluxes of silica, alkalinity, manganese, DOC, and uranium: A decade of studies in the German Wadden Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21): 6535-6555.
- Moore, W.S. and Cai, P., 2013. Calibration of RaDeCC systems for ^{223}Ra measurements. *Marine Chemistry*, 156: 130-137.
- Moore, W.S. and de Oliveira, J., 2008. Determination of residence time and mixing processes of the Ubatuba, Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 512-521.
- Moore, W.S. and Krest, J., 2004. Distribution of ^{223}Ra and ^{224}Ra in the plumes of the Mississippi and Atchafalaya Rivers and the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, 86(3): 105-119.
- Moore, W.S., Sarmiento, J.L. and Key, R.M., 2008. Submarine groundwater discharge revealed by ^{228}Ra distribution in the upper Atlantic Ocean. *Nature Geosci*, 1(5): 309-311.

- Moore, W.S. and Shaw, T.J., 2008. Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven Southeastern US rivers and estuaries. *Marine Chemistry*, 108(3): 236-254.
- Moosdorf, N. and Oehler, T., 2017. Societal use of fresh submarine groundwater discharge: An overlooked water resource. *Earth-Science Reviews*, 171(Supplement C): 338-348.
- Moosdorf, N., Stieglitz, T., Waska, H., Dürr, H.H. and Hartmann, J., 2015. Submarine groundwater discharge from tropical islands: a review. *Grundwasser*, 20(1): 53-67.
- Nagy, G., Gómez-Erache, M., López, C. and Perdomo, A., 2002. Distribution patterns of nutrients and symptoms of eutrophication in the Rio de la Plata River Estuary System, *Nutrients and Eutrophication in Estuaries and Coastal Waters*. Springer, pp. 125-139.
- Niencheski, L., Windom, H. and Moore, W., 2014. Controls on water column chemistry of the southern Brazilian continental shelf. *Continental Shelf Research*, 88: 126-139.
- Niencheski, L.F.H. and Windom, H.L., 2014. Chemistry of a Surficial Aquifer of a Large Coastal Lagoon Barrier and its Relation to Adjacent Surface Waters of Brazil. *Journal of Coastal Research*, 31(6): 1417-1428.
- Niencheski, L.F.H., Windom, H.L., Moore, W.S. and Jahnke, R.A., 2007. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. *Marine Chemistry*, 106(3-4): 546-561.
- Oberdorfer, J.A., Charette, M., Allen, M., Martin, J.B. and Cable, J.E., 2008. Hydrogeology and geochemistry of near-shore submarine groundwater discharge at Flamengo Bay, Ubatuba, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 457-465.

- Okubo, A. et al., 2007. Particle flux in the twilight zone of the eastern Indian Ocean: A constraint from ^{234}U – ^{230}Th and ^{228}Ra – ^{228}Th disequilibria. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 54(10): 1758-1772.
- Oliveira, J. et al., 2003. Reconnaissance of submarine groundwater discharge at Ubatuba coast, Brazil, using ^{222}Rn as a natural tracer. *Journal of Environmental Radioactivity*, 69(1): 37-52.
- Oliveira, J., Costa, P. and Braga, E., 2006a. Seasonal variations of ^{222}Rn and SGD fluxes to Ubatuba embayments, São Paulo. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 269(3): 689-695.
- Oliveira, J. et al., 2006b. Isotope techniques for assessment of submarine groundwater discharge and coastal dynamics in Ubatuba coastal areas, Brazil. *Journal of Coastal Research*: 1084-1086.
- Paiva, M. and Niencheski, F.H., 2018. Advances of Submarine Groundwater Discharge Studies in South America. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29: 916-924.
- Paulsen, R.J., Smith, C.F., O'Rourke, D. and Wong, T.F., 2001. Development and evaluation of an ultrasonic ground water seepage meter. *Groundwater*, 39(6): 904-911.
- Peterson, R.N., Burnett, W.C., Dimova, N. and Santos, I.R., 2009. Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber. *Limnology and Oceanography: Methods*, 7(2): 196-205.
- Piola, A.R., Romero, S.I. and Zajaczkovski, U., 2008. Space-time variability of the Plata plume inferred from ocean color. *Continental Shelf Research*, 28(13): 1556-1567.

- Povinec, P. et al., 2008. Isotopic, trace element and nutrient characterization of coastal waters from Ubatuba inner shelf area, south-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 522-542.
- Rebouças, A.d.C., 1999. Groundwater resources in South America. *Episodes*, 22: 232-237.
- Riascos, J.M. et al., 2009. Thriving and declining: climate variability shaping life-history and population persistence of *Mesodesma donacium* in the Humboldt Upwelling System. *Marine Ecology Progress Series*, 385: 151-163.
- Robinson, C.E. et al., 2018. Groundwater dynamics in subterranean estuaries of coastal unconfined aquifers: Controls on submarine groundwater discharge and chemical inputs to the ocean. *Advances in Water Resources*, 115: 315-331.
- Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Feldman, M. and Weinstein, Y., 2015. Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the Mediterranean Sea. *Proceedings of the National Academy of Sciences*: 201419049.
- Rutgers van der Loeff, M.M. and Moore, W.S., 1999. The analysis of natural radionuclides in seawater. In: E.a.K. Grasshoff (Editor), *Methods of seawater analysis* Verlag Chemie, Weinheim, Germany, pp. 339–357.
- Sanders, C.J., Santos, I.R., Barcellos, R. and Silva Filho, E.V., 2012. Elevated concentrations of dissolved Ba, Fe and Mn in a mangrove subterranean estuary: Consequence of sea level rise? *Continental Shelf Research*, 43: 86-94.
- Santos, I.R., Eyre, B.D. and Huettel, M., 2012. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 98: 1-15.

- Sawyer, A.H., David, C.H. and Famiglietti, J.S., 2016. Continental patterns of submarine groundwater discharge reveal coastal vulnerabilities. *Science*, 3: 706.
- Schmidt, A., Santos, I.R., Burnett, W.C., Niencheski, F. and Knöller, K., 2011. Groundwater sources in a permeable coastal barrier: Evidence from stable isotopes. *Journal of Hydrology*, 406(1): 66-72.
- Scholten, J.C. et al., 2010. Preparation of Mn-fiber standards for the efficiency calibration of the delayed coincidence counting system (RaDeCC). *Marine Chemistry*, 121(1-4): 206-214.
- Sholkovitz, E., Herbold, C. and Charette, M., 2003. An automated dye-dilution based seepage meter for the time-series measurement of submarine groundwater discharge. *Limnology and Oceanography: Methods*, 1(1): 16-28.
- Smith, B. and Amonette, A., 2006. The environmental transport of radium and plutonium: a review. Institute for Energy and Environmental Research Maryland.
- Smoak, J.M., Sanders, C.J., Patchineelam, S.R. and Moore, W.S., 2012. Radium mass balance and submarine groundwater discharge in Sepetiba Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 39: 44-51.
- Sophocleous, M., 2002. Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. *Hydrogeology Journal*, 10(1): 52-67.
- Stieglitz, T., Taniguchi, M. and Neylon, S., 2008. Spatial variability of submarine groundwater discharge, Ubatuba, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 493-500.

- Sun, Y. and Torgersen, T., 1998. The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on ^{224}Ra measurement by ^{220}Rn emanation. *Marine Chemistry*, 62(3): 299-306.
- Sun, Y. and Torgersen, T., 2001. Adsorption–desorption reactions and bioturbation transport of ^{224}Ra in marine sediments: A one-dimensional model with applications. *Marine Chemistry*, 74(4): 227-243.
- Szymczycha, B. and Pempkowiak, J., 2016. State of Art and Theory of Submarine Groundwater Discharge (SGD) Submarine Groundwater Discharge, The Role of Submarine Groundwater Discharge as Material Source to the Baltic Sea. Springer International Publishing, Cham, pp. 3-32.
- Taniguchi, M. and Iwakawa, H., 2001. Measurements of submarine groundwater discharge rates by a continuous heat-type automated seepage meter in Osaka Bay, Japan. *Journal of Groundwater Hydrology*, 43(4): 271-277.
- Taniguchi, M., Stieglitz, T. and Ishitobi, T., 2008. Temporal variability of water quality of submarine groundwater discharge in Ubatuba, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 484-492.
- Torres, A.I. et al., 2018. Ra and Rn isotopes as natural tracers of submarine groundwater discharge in the patagonian coastal zone (Argentina): an initial assessment. *Environmental Earth Sciences*, 77(4): 145.
- Torres, L. et al., Submitted. Ra and Rn Isotopes as Natural Tracers of Submarine Groundwater Discharge in the Patagonian Coastal Zone (Argentina): an initial assesment. *Environmental Earth Sciences*.
- UNESCO, 2004. Submarine groundwater discharge : management implications, measurements and effects. UNESCO, Paris, 55 pp.

- Valiela, I. and D'Elia, C., 1990. Editorial. *Biogeochemistry*, 10(3): 175-175.
- Van Beek, P. et al., 2007. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios to track barite formation and transport in the water column. *Geochimica et cosmochimica acta*, 71(1): 71-86.
- Van Beek, P. et al., 2009. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios in the Western Mediterranean Sea : barite formation and transport in the water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 4720-4737.
- Vandenhove, H., Verrezen, F. and Landa, E.R., 2010. Radium: Radionuclides. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*.
- Vanek, V., 1993. Groundwater regime of a tidally influenced coastal pond. *Journal of Hydrology*, 151(2-4): 317-342.
- Windom, H. and Niencheski, F., 2003. Biogeochemical processes in a freshwater-seawater mixing zone in permeable sediments along the coast of Southern Brazil. *Marine Chemistry*, 83(3): 121-130.
- Windom, H.L., Moore, W.S., Niencheski, L.F.H. and Jahnke, R.A., 2006. Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 102(3-4): 252-266.
- Zektser, I.S., Everett, L.G. and Dzhamalov, R.G., 2006. *Submarine groundwater*. CRC Press, Boca Raton, USA.

Anexo I. Dados Físico-químicos e dos isótopos naturais de Rádio curta vida obtidos do estuário subterrâneo nos dois períodos amostrados

Estação	Data	PROF (m)	Lat. (GG,GGG)	Long.	Sal.	NID μM	PID	SiRD	$^{224}\text{Raexc}$ (dpm 100L ⁻¹)	Erro	$^{223}\text{Raexc}$	Erro
SEN_1	Jan-13	1	-29.36	-49.73	32.29	75.37	16.09	134.07	245.37	4.12	5.88	0.56
SEN_2	Jan-13	2	-29.36	-49.73	19.10	54.09	5.74	172.58	269.00	5.22	3.19	0.43
SEN_3	Jan-13	1	-29.38	-49.72	30.80	59.63	2.12	129.63	108.06	1.41	3.48	0.44
SEN_4	Jan-13	2	-29.38	-49.72	14.60	52.93	8.35	98.86	137.82	3.39	5.06	0.39
SEN_5	Jan-13	1	-29.35	-49.73	31.50	23.42	3.86	121.77	82.08	1.07	5.85	0.36
SEN_6	Jan-13	1.5	-29.35	-49.73	24.60	39.51	2.18	134.01	52.91	0.97	2.77	0.45
SEN_7	Jan-13	1	-29.36	-49.74	11,8	30.50	6.33	148.29	142.13	3.49	6.60	0.43
SEN_8	Jan-13	1	-29.36	-49.74	11,1	4.14	20.87	157.96	110.91	1.85	3.03	0.09
SEN_9	Jan-13	1	-29.38	-49.75	11,8	21.04	17.27	131.64	131.27	2.19	7.64	0.73
SEN_10	Jan-13	1	-29.38	-49.76	11,1	69.82	7.04	103.99	99.62	1.74	3.01	0.34
SEN_11	Jan-13	1	-30.80	-50.55	12.60	41.52	3.55	136.38	336.26	6.53	7.35	0.70
SEN_12	Jan-13	1.5	-30.81	-50.55	13.30	1.85	6.28	115.80	255.59	4.30	3.32	0.45
SEN_13	Jul-14	1	-29.36	-49.74	11.80	30.50	6.33	148.29	177.39	2.96	4.00	0.59
SEN_14	Jul-14	2	-29.36	49.74	11.10	4.14	20.87	157.96	97.67	1.70	4.96	0.38
SEN_15	Jul-14	1	-29.38	-49.75	11.80	21.04	17.27	131.64	103.90	1.36	4.63	0.35
SEN_16	Jul-14	1	-29.38	-49.76	11.10	69.82	7.04	103.99	143.56	3.53	3.54	0.47
SEN_17	Jul-14	1	-29.39	-49.76	9.90	38.69	3.48	55.99	130.48	2.17	3.85	0.44
SEN_18	Jul-14	1	-30.81	-50.55	35.20	n.m	n.m.	n.m.	48.99	0.90	3.12	0.15

Anexo II. Dados Físico-químicos e dos isótopos naturais de Rádio curta vida obtidos a partir dos quatro cruzeiros INCT

Station	Lat (GG,GGG)	Long	Depth (m)	Date	Time	S_depth (m)	WTemp (°C)	Salin	²²⁴ Ra (dpm 100L-1)	²²⁴ Ra_E	²²³ Ra	²²³ Ra_E
Tr_N1	-29.31	-49.63	23	1/26/2013	10:30	1	23.6	35.3	5.18	0.18	0.31	0.04
Tr_N2	-29.37	-49.51	27	1/26/2013	12:00	1	23.5	35.5	5.01	0.18	0.42	0.05
Tr_N3	-29.45	-49.35	46	1/26/2013	14:00	1	23.8	35.6	1.33	0.15	0.14	0.03
Tr_N4	-29.51	-49.20	60	1/26/2013	15:50	1	23.5	35.8	0.83	0.1	0.15	0.03
Tr_N5	-29.59	-49.03	91	1/26/2013	17:45	1	24.2	36.1	2.63	0.13	0.12	0.03
Tr_C5	-29.67	-49.17	80	1/26/2013	20:15	1	24.1	36	2.47	0.12	0.13	0.02
Tr_C4	-29.61	-49.30	60	1/27/2013	6:45	1	23.1	36	9.16	0.24	0.11	0.03
Tr_C3	-29.54	-49.45	45	1/27/2013	8:10	1	23.5	35.8	4.63	0.12	0.5	0.03
Tr_C2	-29.47	-49.59	31	1/27/2013	9:30	1	23.8	35.7	3.64	0.14	0.41	0.04
Tr_C1	-29.41	-49.71	23	1/27/2013	11:20	1	24.3	35.6	5.88	0.21	0.52	0.05
Guarita	-29.37	-49.73	16	1/27/2013	17:45	5	24.2	35.6				
Pal_10	-29.73	-49.92	24	1/28/2013	8:45	5	23.8	35.5				
Pal_9	-29.85	-49.97	24	1/28/2013	10:20	1	24.6	35.5	7.53	0.24	0.76	0.06
Pal_8	-30.06	-50.04	26	1/28/2013	14:35	1	24.4	35.5	14.94	0.53	0.69	0.06
Pal_7	-30.20	-50.09	24	1/28/2013	16:30	1	24.5	35.6	10.84	0.27	0.89	0.06
Pal_6	-30.56	-50.35	16	1/28/2013	21:15	1	24.3	35.3	6.27	0.31	0.35	0.04
Pal_5	-30.86	-50.54	18	1/29/2013	7:40	1	24	35	28.77	0.94	0.89	0.07
Tr_P3-2	-30.90	-50.41	21	1/29/2013	10:00	1	23.9	34.7	6.83	0.17	0.8	0.06
Tr_P3-3	-30.95	-50.27	19	1/29/2013	12:00	1	23.9	33.9	1.78	0.12	0.17	0.03
Pall_4	-31.01	-50.66	20	1/29/2013	15:00	1	25.2	34.6	23.94	0.84	0.86	0.05
Pal_3	-31.24	-50.83	23	1/29/2013	18:00	1	24.9	34.3	18.65	0.44	1.02	0.08
Pal_2	-31.84	-51.63	20	1/30/2013	8:45	1	22.2	33.4	22.41	0.55	1.51	0.08
Pal_1	-31.84	-51.67	20	1/30/2013	11:00	1	24.7	33.2	28.31	0.7	2.04	0.09

Station	Lat	Long	Depth	Date	Time	S_depth	WTemp	Salin	²²⁴ Ra	²²⁴ Ra_E	²²³ Ra	²²³ Ra_E
Tr_N1	-29.31	-49.63	23	7/9/2014	9:45	1	17	30.4	4.46	0.53	0.49	0.04
Tr_N2	-29.37	-49.51	28	7/9/2014	12:15	1	17.6	31.8	3.45	0.39	0.32	0.04
Tr_N3	-29.45	-49.35	49	7/9/2014	14:45	1	17.8	32	2.48	0.31	0.47	0.06
Tr_N4	-29.51	-49.20	62	7/9/2014	16:45	1	18.2	32.2	0.65	0.13	0.11	0.02
Tr_N5	-29.59	-49.03	93	7/9/2014	18:50	1	18.2	32.2	2.04	0.27	0.1	0.02
Tr_C5	-29.67	-49.17	81	7/9/2014	20:30	1	18	32	0.92	0.17	0.12	0.02
Tr_C4	-29.61	-49.30	62	7/9/2014	20:30	1	18	32.1	1.28	0.18	0.17	0.02
Tr_C3	-29.54	-49.45	44	7/9/2014	23:55	1	17.1	30.3	1.81	0.23	0.26	0.02
Tr_C2	-29.47	-49.59	31	7/10/2014	1:30	1	16.9	29.5	1.99	0.25	0.24	0.03
Tr_C1	-29.41	-49.71	23	7/10/2014	3:00	1	17.3	31.5	5.12	0.61	0.53	0.05
Mamp	-29.30	-49.70	12	7/10/2014	9:30	1	17.3	31.5	7.63	0.75	0.21	0.02
Ilha_lobos	-29.34	-49.70	21	7/10/2014	10:05	1	17.4	31.4	7.25	0.85	0.33	0.03
Guarita	-29.37	-49.73	15	7/10/2014	12:00	1	17.3	31.1	4.72	0.5	0.43	0.06
Tr_S1	-29.56	-49.85	21	7/10/2014	15:00	1	17.4	30.5	3.42	0.39	0.28	0.04
Pal_10	-29.73	-49.92	24	7/10/2014	19:00	1	17.5	30.6	3.1	0.33	0.41	0.04
Pal_9	-29.85	-49.97	23	7/10/2014	20:15	1	17.3	30.1	4.26	0.51	0.42	0.05
Pal_8	-30.06	-50.04	27	7/10/2014	23:30	1	17.1	29.6	2.64	0.3	0.35	0.04
Pal_7	-30.20	-50.09	25	7/11/2014	1:50	1	16.9	30.6	3.81	0.42	0.3	0.03
Pal_6	-30.56	-50.35	12	7/11/2014	10:50	1	16.7	28.8	10.62	1.03	0.22	0.02
Pal_5	-30.86	-50.54	18	7/11/2014	14:15	1	16.4	26.6	13.99	1.33	0.39	0.05
Tr_P3-2	-30.90	-50.41	44	7/11/2014	16:15	1	16.6	29.5	2.9	0.36	0.27	0.03
Tr_P3-2	-30.90	-50.41	44	7/11/2014	16:15	1	16.7	29.6				
Pal_4	-31.01	-50.66	17	7/11/2014	20:40	1	16.4	26.7		1.08	0.74	0.06
Pal_3	-31.24	-50.83	19	7/12/2014	0:50	1	16	26.9		1.84	0.3	0.07
Pal_2	-31.84	-51.63	14	7/12/2014	7:20	1	15.8	26.7		3.27	0.42	0.05
Pal_1	-31.84	-51.67	13	7/12/2014	8:50	1	15.8	26.7		4.92	0.48	0.02
Tr_P9-2	-31.91	-51.49	24	7/12/2014	11:30	1	16.3	26.9		0.82	0.14	0.02
Tr_P9-3	-31.97	-51.34	24	7/12/2014	13:50	1	16.3	27.3		0.36	0.13	0.02
A 01 S	-33.36	-52.68	13.5	1/16/2015	9:00	1	24.7	28.1	7.16	0.99	0.44	0.07
A 02 S	-33.36	-52.40	24	1/16/2015	14:15	2	24	28.2	2.32	0.36	0.17	0.03
A 03 S	-33.48	-52.19	49.9	1/16/2015	16:20	2.5	23.9	27.9	0.23	0.09	0.06	0.01
A 04 S	-33.53	-52.09	80	1/16/2015	19:00	2.6	23.3	28	0.79	0.17	0.08	0.02

Station	Lat	Long	Depth	Date	Time	S_depth	WTemp	Salin	²²⁴Ra	²²⁴Ra_E	²²³Ra	²²³Ra_E
A 05 S	-33.58	-51.97	48	1/16/2015	21:15	2.5	23.6	27.7	0.52	0.16	0.05	0.02
A 06 S	-33.91	-51.26	1400			1	25.1	31.3	2.49	0.4	0.06	0.02
A 07 S	-34.00	-51.11	1482	1/17/2015	10:20	1	25.6	32.1		0.09		0
A01S	-33.36	-52.68	14.3	7/2/2015	8:40	5	14.2	24.6	16.58	0.33	1.32	0.12
A02S	-33.36	-52.40	23	7/2/2015	12:20	6	15	28.2	3.3	0.15	0.3	0.06
A03S	-33.47	-52.19	48	7/2/2015	17:35	5	15	27.8	1	0.05	0.17	0.03
A04S	-33.53	-52.09	78	7/2/2015	21:31	5	15	27.1	1.74	0.08	0.34	0.04
A05S	-33.58	-51.98	48	7/2/2015	0:20	5	15.1	27.3	2.21	0.11	0.19	0.03
A06S	-33.77	-51.62	95.8	7/3/2015	10:03	5	15	31.3				
A07S	-33.93	-51.32	532	7/3/2015	16:48	5	19.6	35.6	4.88	0.15	0.1	0.01
A08S	-34.03	-51.14	1500	7/3/2015	19:36	5	19.8	35.9	4.09	0.19	0.05	0.01
LPlata1	-34.87	-55.27		7/10/2016	19:00	0		6.0	17.39	2.26	1.07	0.2
LPlata2	-34.66	-54.15		7/08/2016	10:00	0		14.7	6.00	0.6	0.36	0.1