



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DOS RADIONUCLÍDEOS NATURAIS - Ra-226, Ra-228 e Pb-210 - EM ALGUNS
REGISTROS SEDIMENTARES DO ATLÂNTICO SUDOESTE AO LONGO DO HOLOCENO**

ALICE MIRANDA RIBEIRO COSTA

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Brigitte Roxana Soreanu
Pecequilo**

**São Paulo
2016**

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

**ESTUDO DOS RADIONUCLÍDEOS NATURAIS - Ra-226, Ra-228 e Pb-210 - EM ALGUNS
REGISTROS SEDIMENTARES DO ATLÂNTICO SUDOESTE AO LONGO DO HOLOCENO**

ALICE MIRANDA RIBEIRO COSTA

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

Orientadora:
Profa. Dra. Brigitte Roxana Soreanu
Pecequilo

#

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo, por ter me acolhido como orientada, acreditado em mim, me auxiliado no trabalho, pelo profissionalismo e pelo carinho;

À minha ex-orientadora, Dra. Joselene de Oliveira, pelo auxílio dado e por ter me permitido adentrar na área de radioatividade no oceano;

À Dra. Barbara Paci Mazzilli por ter participado do seminário de área, pelo constante apoio e atenção, e pelas oportunidades dadas;

Ao Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira por ter me oferecido as amostras sedimentares, além de ter disponibilizado os dados de metais e granulometria;

Ao Me. Marcelo Bessa Nisti pelas enriquecedoras conversas, ensinamentos, paciência, amizade e por ter me disponibilizado os dados de espectrometria gama;

Ao Dr. Frederico Antonio Genezini por toda a atenção e pela ajuda na parte estatística;

À Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa pela imensa generosidade, pelas inúmeras ajudas e pela grande amizade;

À Dra. Sandra Regina Damatto pelas ajudas técnicas, apoio e calibração do detector;

Ao Sandro Silva pela imensa disposição em sempre me ajudar, pelas conversas e pelo grande carinho;

À Dra. Cátia H. R. Saueia, Dr. Lúcio Leonardo, Dra. Márcia P. de Campos, Dr. Marcelo F. Máduar, Dr. Paulo Sérgio C. da Silva, Me. Marcos M. de Alencar, Me. Paulo R. Nogueira, Luiz F. L. Teixeira e Maria J. de Oliveira pelas ajudas, conversas e pela ótima convivência;

A todos os professores que deram disciplinas para mim durante o período do mestrado;

Aos amigos especiais e para toda hora, Ma. Crislene Mateus, Ma. Fernanda Cavalcante; Ma. Flávia V. Lapa, Me. Leandro Fonseca, Dr. Reginaldo Aquino; por todos os momentos que passamos juntos durante esses anos e pelo imenso apoio;

A todos os amigos que fiz no IPEN, Dr. Ademar Ferreira, Me. Guilherme Groppo, Me. Luciano Hasimoto, Me. Marcos Benega, Ma. Tamires Mora, Ma. Carol Fernanda, Ma. Camila Cazula, Bruna Castilho, Laissa Bonifácio, Gleyka Damasceno, Grazi Mendonça, Arthur Athayde, Joseilton Marques, André Rodrigo, Levi dos Santos, Aline Gonçalves e outros pelas ajudas e momentos compartilhados;

A todos os segurnações do IPEN, em especial ao Irineu Nascimento pela amizade;

À Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN - pela bolsa de mestrado e interesse neste estudo;

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - por ter me dado a possibilidade de realização do mestrado;

Ao Laboratório de Radiometria Ambiental – LRA - da Gerência de Metrologia das Radiações – GMR – pela disponibilidade do espaço, equipamentos e materiais;

Ao Laboratório de Química Inorgânica Marinha – LAQIMAR - do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo – IOUSP – pela realização da determinação de metais e granulometria;

Ao projeto “Sedimentação da plataforma interna da margem continental sudeste brasileira: base para modelos paleoclimáticos, paleoceanográficos e de geração de gás, Subprojeto 5 do Geodinâmica de Bacias Sedimentares e implicações para o potencial exploratório (petróleo, gás natural e água subterrânea) – GEO-SEDEX” com coordenação da Dra. Silvia Helena de Mello e Sousa e sub-coordenação do Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira, do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo –IOUSP, pela coleta das amostras sedimentares e por ter me dado a oportunidade de realizar este estudo.

Todas as palavras que deixo aqui não serão suficientes para realmente expressar meus agradecimentos...

Sou feliz por ter verdadeiros amigos com os quais posso sempre contar, a todos eles sou extremamente agradecida!

Às minhas companheiras de casa que contribuíram para uma ótima convivência, pelo dia a dia mais animado e pelas inúmeras conversas!

Ao meu lindo namorado, Dereck, por todo o incentivo e amor!

À minha querida mãe, Maria Cecília, à minha vizinha linda, Marisa, ao meu pai, Artur, aos meus irmãos, Elisa e Alberto, e a toda minha querida família por todo o apoio, paciência, compreensão em todos os momentos que não estive por perto e por todo o amor!

ESTUDO DOS RADIONUCLÍDEOS NATURAIS - ^{226}Ra , ^{228}Ra E ^{210}Pb -
EM ALGUNS REGISTROS SEDIMENTARES MARINHOS DO ATLÂNTICO
SUDOESTE AO LONGO DO HOLOCENO

Alice Miranda Ribeiro Costa

RESUMO

Os radionuclídeos naturais das séries radioativas do ^{238}U e do ^{232}Th têm sido aplicados com sucesso como traçadores de processos ambientais atuais e mudanças climáticas. O ^{210}Pb (meia-vida de 22,2 anos) é empregado na técnica de datação geocronológica de testemunhos sedimentares dos últimos 100-150 anos e na determinação de taxa de sedimentação. As concentrações dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra (meia-vida de 1.600 anos e 5,75 anos, respectivamente) auxiliam no cálculo das atividades de ^{210}Pb em excesso no sedimento e auxiliam na identificação de processos marinhos importantes, como, por exemplo, a intrusão de água subterrânea. Neste trabalho foram quantificadas as concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em quatro testemunhos marinhos curtos coletados desde a plataforma continental até o talude superior do Atlântico Sudoeste. A partir dos resultados obtidos, as taxas de sedimentação em cada local e as idades de cada fatia de sedimento foram determinadas pelo método de datação geocronológica com ^{210}Pb . As amostras sedimentares sofreram digestão total ácida em microondas. A separação radioquímica sequencial de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb foi realizada com a obtenção dos precipitados de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ e PbCrO_4 . As medidas α total do ^{226}Ra e β total do ^{228}Ra e do ^{210}Pb a partir dos precipitados foram feitas em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo. Com relação aos testemunhos analisados, as concentrações de atividade dos radionuclídeos variaram de 14 Bq.kg^{-1} a 154 Bq.kg^{-1} para o ^{226}Ra ; de 17 Bq.kg^{-1} a 45 Bq.kg^{-1} para o ^{228}Ra ; de 20 Bq.kg^{-1} a 2.073 Bq.kg^{-1} para o ^{210}Pb . Valores altos de ^{210}Pb foram encontrados no topo de todos os perfis sedimentares, proveniente principalmente da deposição atmosférica. Os dados coletados neste trabalho estão na mesma faixa de grandeza de outros relacionados a medições de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb em áreas não contaminadas do Oceano Atlântico Sudoeste. As taxas de sedimentação diminuíram com o aumento da profundidade de coluna d'água, cujos valores variaram de $0,049 \text{ cm.ano}^{-1}$ a $0,40 \text{ cm.ano}^{-1}$.

**STUDY OF NATURAL RADIONUCLIDES - ^{226}Ra , ^{228}Ra AND ^{210}Pb –
IN MARINE SEDIMENT CORES FROM SOUTHWEST ATLANTIC
DURING THE HOLOCENE**

Alice Miranda Ribeiro Costa

ABSTRACT

Natural radionuclides from ^{238}U and ^{232}Th series have been successfully applied as tracers of environmental process and climate changes. The ^{210}Pb (half-life of 22.2 years) is used in the geochronological dating technique of sediment cores of the last 100-150 years, and its respective sedimentation rate determination. The study of ^{226}Ra and ^{228}Ra concentrations (half-lives of 1,600 years and 5.75 years, respectively) helps calculate the activity of ^{210}Pb in excess in the environment, besides being important tracers of marine processes, as ground water discharge. In this work it was determined the activity concentrations of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb in four short marine cores collected since the continental platform to upper slope of Southwest Atlantic Ocean. Taking into account the results obtained, sedimentation rates and the ages of each sediment layer were determined using the geochronological dating method with ^{210}Pb . All sediment samples were total acid digested in microwave. The sequential radiochemical separation of ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb were performed, obtaining in the end the precipitation of $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ and PbCrO_4 . The gross α measurements of ^{226}Ra and gross β measurements of ^{228}Ra and ^{210}Pb from the precipitates were carried out in a gas-flow low background proportional counter. Concerning all cores analyzed, the activities concentrations of ^{226}Ra ranged from 14 Bq.kg^{-1} to 154 Bq.kg^{-1} ; the concentrations of ^{228}Ra ranged from 17 Bq.kg^{-1} to 45 Bq.kg^{-1} ; and the concentrations of ^{210}Pb ranged from 20 Bq.kg^{-1} to 2,073 Bq.kg^{-1} . High values of ^{210}Pb were observed on the top of all the cores studied, mainly related to atmospheric deposition. The results obtained in this work were of the same order of magnitude of those reported in the literature available on non contaminated areas of Southeast Brazilian Coast. Sedimentation rates fall with the increase of water column depth and ranged from 0,049 cm.ano^{-1} to 0.40 cm.y^{-1} .

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE FIGURAS	16
LISTA DE EQUAÇÕES	21
1. INTRODUÇÃO	23
1.1. Processo de sedimentação	23
1.2. Plataforma continental e talude continental	25
1.3. Radioatividade nos oceanos	28
1.3.1. Propriedades químicas do rádio (Ra)	31
1.3.1.1. Propriedades químicas do ²²⁶Ra e ²²⁸Ra	35
1.3.2. Propriedades químicas do chumbo (Pb)	37
1.3.2.1. Propriedades químicas do ²¹⁰Pb	37
1.4. Modelo geocronológico – ²¹⁰Pb	42
1.5. Bário, estrôncio e vanádio, e suas relações com rádio e chumbo, no ambiente marinho	43
2. EMBAIAMENTO SÃO PAULO	46
3. OBJETIVO	54
3.1. Objetivos específicos	54
3.2. Justificativa	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1. Estações oceanográficas	55
4.2. Amostragem	57
4.3. Abertura dos testemunhos	57
4.4. Pré-tratamento das amostras	59

4.5. Separação radioquímica sequencial do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb	62
4.5.1. Sequência de separação do rádio (Ra)	67
4.5.2. Sequência de separação do chumbo (Pb).....	70
4.5.3. Fluxograma do procedimento de separação radioquímica sequencial	74
4.6. Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo.....	76
4.7. Determinação das concentrações de atividade dos isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra	77
4.8. Calibração em eficiência	80
4.9. "Branco" das amostras e radiação de fundo.....	81
4.10. Atividade mínima detectável.....	82
4.11. <i>Outliers</i>	84
4.12. Propagação das incertezas	85
4.13. Parâmetros de validação	85
4.14. Material de referência	86
4.14.1. Precisão	87
4.14.2. Exatidão	88
4.15. Determinação das taxas de sedimentação e datação.....	89
4.16. Determinação da taxa de mistura.....	93
4.17. Determinação da granulometria.....	94
4.18. Determinação das concentrações de metais.....	95
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
5.1. Granulometria.....	96
5.2. Concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras sedimentares..	99
5.3. Confirmação de resultados – espectrometria gama de alta resolução	118
5.4. Comparação com literatura	119
5.5. Análise de metais.....	123
5.6. Matrizes de correlação	127

5.7. Análise de razões	130
5.8. Taxa de sedimentação e datação dos testemunhos	134
5.9. Taxa de mistura	141
6. CONCLUSÕES	143
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	144
APÊNDICE A - Estimativas das incertezas	145
APÊNDICE B – Dados de granulometria	150
APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos	152
APÊNDICE D – Dados de metais	156
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1 – Decaimento do ^{226}Ra e seus filhos, sendo as escalas temporais dadas em ano (a), dias (d), minutos (min) e segundos (s). Modificado de IAEA (2003a).....	32
TABELA 2 – Decaimento do ^{228}Ra e seus filhos, sendo as escalas temporais dadas em ano (a), dias (d), minutos (min) e segundos (s). Modificado de IAEA (2003a).....	33
TABELA 3 – Decaimento do ^{223}Ra e seus filhos, sendo as escalas temporais dadas em ano (a), dias (d), minutos (min) e segundos (s). Modificado de IAEA (2003a).....	34
TABELA 4 - Sumário das principais características da Plataforma Sudeste Brasileira descritas por Mahiques et al. (2010).....	51
TABELA 5 - Coordenadas e profundidades das estações oceanográficas, tipo de equipamento utilizado e o comprimento de recuperação de cada um dos quatro testemunhos sedimentares marinhos analisados neste trabalho, NAP-62, NAP-63, NAP-67 e NAP-68. MUC: Multiple corer	56
TABELA 6 - Intervalos de profundidades escolhidos e analisados para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em cada testemunho sedimentar curto deste trabalho.....	58
TABELA 7 - Eficiência total média das contagens do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb para o detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, Berthold LB 770 2/5.....	81
TABELA 8 – Avaliação das atividades mínimas detectáveis (AMD) para as análise do ^{226}Ra , alterando-se as variáveis massa e tempo de contagem, tendo como base de comparação os valores dos materiais de referência, IAEA-315 (13,0-14,6 Bq.kg ⁻¹) e IAEA-385 (21,6-22,4 Bq.kg ⁻¹).....	83
TABELA 9 – Avaliação das atividades mínimas detectáveis (AMD) para as análise do ^{228}Ra , alterando-se as variáveis massa e tempo de contagem, tendo como base de comparação os valores dos materiais de referência,, IAEA-315 (25,3-28,0 Bq.kg ⁻¹) e IAEA-385 (31,3-32,5 Bq.kg ⁻¹).....	83
TABELA 10 – Avaliação das atividades mínimas detectáveis (AMD) para as análise do ^{210}Pb , alterando-se as variáveis massa e tempo de contagem, tendo como base de comparação os valores dos materiais de referência,, IAEA-315 (26,0-33,7 Bq.kg ⁻¹) e IAEA-385 (31,2-35,3 Bq.kg ⁻¹).....	83
TABELA 11 - Valores críticos (Q_{crit}) tabelados para aceitação do resultado do teste-Q, com 95 % de confiança. N: número amostral. Skoog et al. (1996).	85
TABELA 12 - Concentrações de atividade do ^{226}Ra , do ^{228}Ra e do ^{210}Pb do material de referência (MR) - IAEA-315 - e do material de referência certificado (MRC) - IAEA-385 - descritas nas referências e obtidas após determinação em laboratório (LRA). N: número amostral; CV: coeficiente de variação; ER: erro relativo. Valores com intervalo de confiança de 95 %	86

TABELA 13 - Análise de variância para ^{226}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-62, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	102
TABELA 14 - Análise de variância para ^{228}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-62, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	102
TABELA 15 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-62, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	102
TABELA 16 – Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-62, para profundidade maior que 24 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	103
TABELA 17 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-62, para profundidade maior que 24 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	104
TABELA 18 - Análise de variância para ^{226}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-63, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05	105
TABELA 19 - Análise de variância para ^{228}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-63, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	106
TABELA 20 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-63, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05	106
TABELA 21 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-63, para profundidade maior que 20 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	107
TABELA 22 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-63, para profundidade maior que 8 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	107
TABELA 23 - Análise de variância para ^{226}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-67, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05	109

TABELA 24 - Análise de variância para ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-67, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	109
TABELA 25 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-67, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05	110
TABELA 26 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-67, para profundidade maior que 24 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	110
TABELA 27 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-67, para profundidade maiores que 28 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	111
TABELA 28 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-67, para profundidade maiores que 21 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	111
TABELA 29 - Análise de variância para ^{226}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05	113
TABELA 30 - Análise de variância para ^{226}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, para profundidade menor que 20 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	114
TABELA 31 - Análise de variância para ^{226}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, para profundidade maior que 25 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	114
TABELA 32 - Análise de variância para ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	114
TABELA 33 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05	114
TABELA 34 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-68, para profundidade maior que 28 cm. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	116

TABELA 35 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-68, para profundidade maior que 24 cm. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico	117
TABELA 36 – Comparação com outros trabalhos da literatura que analisaram os radionuclídeos, ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$	120
TABELA 37 – Matriz de correlação da profundidade, das concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra e ^{228}Ra) e das concentrações dos metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), no perfil sedimentar marinho NAP-62. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N)	127
TABELA 38 - Matriz de correlação da profundidade, das concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra e ^{228}Ra) e das concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr) no perfil sedimentar marinho NAP-63. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N)	128
TABELA 39 - Matriz de correlação da profundidade, das concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra e ^{228}Ra) no perfil sedimentar marinho NAP-67. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N).....	128
TABELA 40 - Matriz de correlação da profundidade e das concentrações dos metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), no perfil sedimentar marinho NAP-67. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N).....	128
TABELA 41 - Matriz de correlação da profundidade e das concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra e ^{228}Ra) no perfil sedimentar marinho NAP-68. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N).....	129
TABELA 42 - Matriz de correlação da profundidade e das concentrações dos metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), no perfil sedimentar marinho NAP-68. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N).....	129
TABELA 43 - Razões entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e a concentração de alguns metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-62	131
TABELA 44 - Razões entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e a concentração de alguns metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-63	132
TABELA 45 - Razões entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-67	133
TABELA 46 - Razões entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-68	133
TABELA 47 - Idades e taxas de sedimentação obtidas para o testemunho sedimentar marinho NAP-62. Utilizou-se o método do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no modelo CIC, com taxa de sedimentação (S) constante, e CRS, com S variável. Em vermelho a região cuja atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foi considerada zero	137

TABELA 48 - Idades e taxas de sedimentação obtidas para o testemunho sedimentar marinho NAP-63. Utilizou-se o método do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no modelo CIC, com taxa de sedimentação (S) constante, e CRS, com S variável. Em vermelho a região cuja atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foi considerada zero	137
TABELA 49 - Idades e taxas de sedimentação obtidas para o testemunho sedimentar marinho NAP-67. Utilizou-se o método do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no modelo CIC, com taxa de sedimentação (S) constante, e CRS, com S variável. Em vermelho a região cuja atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foi considerada zero	138
TABELA 50 - Idades e taxas de sedimentação obtidas para o testemunho sedimentar marinho NAP-68. Utilizou-se o método do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no modelo CIC, com taxa de sedimentação (S) constante, e CRS, com S variável. Em vermelho a região cuja atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foi considerada zero	138
TABELA 51 - Comparação com outros trabalhos da literatura que analisaram taxas de sedimentação pelo método do ^{210}Pb	139
TABELA 52 – Taxas de mistura da superfície (D) pela equação que leva em conta a taxa de sedimentação (S) do modelo CIC e CRS, e a profundidade da coluna d’água.....	142
TABELA 53 - Conteúdo de argila (%), silte (%), areia (%) e silte + argila (%) nas amostras de sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-62	150
TABELA 54 - Conteúdo de argila (%), silte (%), areia (%) e silte + argila (%) nas amostras de sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-63	150
TABELA 55 - Conteúdo de argila (%), silte (%), areia (%) e silte + argila (%) nas amostras de sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-67	151
TABELA 56 - Conteúdo de argila (%), silte (%), areia (%) e silte + argila (%) nas amostras de sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-68	151
TABELA 57 - Média aritmética das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ em cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho, NAP-62. A: atividade do radionuclídeo; DP: 1 desvio padrão; IP: incerteza propagada; N: número amostral.....	152
TABELA 58 - Média aritmética das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ em cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho, NAP-63. A: atividade do radionuclídeo; DP: 1 desvio padrão; IP: incerteza propagada; N: número amostral.....	153
TABELA 59 - Média aritmética das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ em cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho, NAP-67. A: atividade do radionuclídeo; DP: 1 desvio padrão; IP: incerteza propagada; N: número amostral.....	154
TABELA 60 - Média aritmética das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ em cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho, NAP-68, com nível de significância de 0,05. A: atividade do radionuclídeo; DP: 1 desvio padrão; IP: incerteza propagada; N: número amostral	155

TABELA 61 - Concentrações de bário (Ba), estrôncio (Sr) e vanádio (V) nos sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-62.....	156
TABELA 62 - Concentrações de bário (Ba), estrôncio (Sr) e vanádio (V) nos sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-63.....	156
TABELA 63 - Concentrações de bário (Ba), estrôncio (Sr) e vanádio (V) nos sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-67.....	157
TABELA 64 - Concentrações de bário (Ba), estrôncio (Sr) e vanádio (V) nos sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-68.....	157

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Possíveis fontes de sedimentos para o meio ambiente marinho. Modificado de Chamberlim e Dickey (2008).....	23
FIGURA 2 – Compartimentos da margem continental. Modificado de Science Clarified (2016).....	25
FIGURA 3 - Esquema representativo das eras geológicas. Modificado de Gradstein (2005).	26
FIGURA 4 – Processo de bioturbação em fundo marinho. Modificado de Chamberlim e Dickey (2008)	28
FIGURA 5 - Diagrama das séries de decaimento radioativas naturais do ^{238}U , ^{232}Th e do ^{235}U , os diferentes graus de reatividade dos radionuclídeos-filhos formados com material particulado. O tempo de meia-vida é descrito em anos (a), dias (d), horas (h), minutos (min) ou segundos (s). Modificado de Rutgers van der Loeff (2001)	29
FIGURA 6 - Ciclo do ^{210}Pb em ecossistemas costeiros. Sanchez-Cabeza et al. (2012).....	38
FIGURA 7 – Curva ideal de decaimento do ^{210}Pb em um testemunho marinho. $T_{1/2}$ = tempo de meia vida do ^{210}Pb . Modificado de Holmes, 1998.....	40
FIGURA 8 - Mapa da região estudada - litoral norte de São Paulo, com isóbatas (50, 100, 150, 200, 500 e 1.000 m) destacadas (Modificado de Cerda e Castro, 2014)	46
FIGURA 9 - Mapa granulométrico da plataforma continental adjacente ao estado de São Paulo (Rodrigues et al., 2003)	48
FIGURA 10 – À esquerda, seção vertical do padrão de velocidade geostrófica absoluta típica (cm s^{-1}) ao largo da Ilha de São Sebastião. À direita, variação batimétrica da taxa de sedimentação média por C^{14} (cm ka^{-1}). Mahiques et al., 2011	50
FIGURA 11 - Mapa de localização das estações oceanográficas de coleta dos testemunhos sedimentares do projeto maior – GEO-SEDEX do cruzeiro de fevereiro de 2013. As localizações das quatro estações de origem dos testemunhos sedimentares curtos especificamente deste trabalho, NAP-62, NAP-63, NAP-67 e NAP-68 estão circundadas em vermelho.	56
FIGURA 12 - <i>Multiple-corer</i> – múltiplos coletadores de testemunhos sedimentares marinhos curtos (OSIL, 2016)	57
FIGURA 13: Amostras sedimentares guardadas em frascos de polietileno, identificadas segundo profundidade e testemunho.....	58
FIGURA 14 - Processo de descontaminação dos materiais com HNO_3 , Extran e água destilada.	59
FIGURA 15 – Estufa para secagem das amostras de sedimentos, mantidas até constância da massa.....	60

FIGURA 16 - Pesagem das alíquotas de sedimento em balança analítica.	60
FIGURA 17 - Microondas MARS-6 utilizado para a abertura total das amostras de sedimentos	61
FIGURA 18 - Filtração das amostras de sedimento para béqueres de teflon, após processo de abertura total em microondas por meio do ataque ácido com HCl, HF e HNO ₃	62
FIGURA 19 - Amostras em béqueres de teflon (eliminando o ataque do HF) em chapa aquecedora para evaporação até secura.	62
FIGURA 20 - Viragem do indicador de vermelho para amarelo pela adição de NH ₄ OH p.a.	63
FIGURA 21 - Primeira precipitação do método de separação radioquímica realizada após amostra atingir temperatura de ebulição e a adição de H ₂ SO ₄ 3 M.	64
FIGURA 22 - Descarte do sobrenadante com auxílio de uma bomba a vácuo, tanto nos béqueres de 2 L de capacidade quanto nos tubos de centrífuga após lavagem do precipitado.	65
FIGURA 23 - Etapa de adição de NTA, água ultra-pura e gotas de vermelho de metila às amostras.	65
FIGURA 24 –: Amostras em chapa aquecedora para dissolução total do precipitado (à esquerda) e tubo de ensaio com precipitado dissolvido (à direita).	66
FIGURA 25 - Segunda precipitação do método a partir da adição de sulfato de amônio e ácido acético glacial – chumbo (Pb) permanece complexado ao NTA da solução – indo da cor amarela translúcida à cor rosa turva.	66
FIGURA 26 - Filtração a vácuo em funil Millipore para papel de filtro de fibra de vidro do precipitado de Ba(Ra)SO ₄	68
FIGURA 27 - Filtros com precipitado branco de Ba(Ra)SO ₄ esperando o tempo de 21 dias para contagem no detector proporcional de fluxo gasoso.....	68
FIGURA 28 - Curvas de crescimento de possíveis interferentes emissores α para a contagem do ²²⁶ Ra. O eixo y representa a porcentagem de cada átomo representado e o eixo x o tempo em dias passado depois da precipitação do Ba(Ra)SO ₄	69
FIGURA 29 - Curvas de crescimento de possíveis interferentes emissores β para a contagem do ²²⁸ Ra. O eixo y representa a porcentagem de cada átomo representado e o eixo x o tempo em dias passado depois da precipitação do Ba(Ra)SO ₄	70
FIGURA 30 - Precipitação de sulfeto de chumbo de cor preta com a adição de sulfeto de sódio.....	70
FIGURA 31 - Filtração comum do sulfeto de chumbo em papel de filtro qualitativo faixa preta para béquer de 250 mL.	71

FIGURA 32 - PHmetro para ajuste do pH das amostras com adição de acetato de amônio 40 %	71
FIGURA 33 - Amostras em béqueres de 250 mL em repouso após processo de precipitação do PbCrO ₄ pela adição de cromato de sódio às soluções aquecidas à ebulição.	72
FIGURA 34 – Filtração a vácuo em funil Millipore do precipitado de PbCrO ₄ para papel de filtro de fibra de vidro.	72
FIGURA 35 - Pesagem em balança analítica dos papéis de filtros de fibra de vidro com precipitado amarelo de PbCrO ₄ , para cálculo do rendimento químico.....	73
FIGURA 36 – Papéis de filtro de fibra de vidro com precipitado de PbCrO ₄ sendo cobertos com filme plástico.....	74
FIGURA 37 - Curvas de crescimento de possíveis interferentes emissores β para a contagem do ²¹⁰ Pb. O eixo y representa a porcentagem de cada átomo representado e o eixo x o tempo em dias passado depois da precipitação do PbCrO ₄	74
FIGURA 38 - Fluxograma do pré-tratamento, procedimento de separação radioquímica sequencial do ²²⁶ Ra, ²²⁸ Ra e ²¹⁰ Pb em laboratório e contagem das suas respectivas concentrações de atividade no detector proporcional de fluxo gasoso	75
FIGURA 39 - Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770 2/5 para contagem de atividades α e β.....	76
FIGURA 40 - Granulometria (fração argila, silte e areia) para cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-62	96
FIGURA 41 - Granulometria (fração argila, silte e areia) para cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-63	97
FIGURA 42 - Granulometria (fração argila, silte e areia) para cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-67	98
FIGURA 43 - Granulometria (fração argila, silte e areia) para cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-68	99
FIGURA 44 – Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ²²⁶ Ra e ²²⁸ Ra, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-62, com os respectivos desvios padrão.....	101
FIGURA 45 – Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ²²⁶ Ra, ²²⁸ Ra, ²¹⁰ Pb e ²¹⁰ Pb _{ns} , ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-62, com os respectivos desvios padrão.....	103
FIGURA 46 - Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ²²⁶ Ra e ²²⁸ Ra, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-63, com os respectivos desvios padrão.....	105

FIGURA 47 - Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-63, com os respectivos desvios padrão.....	107
FIGURA 48 – Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra e ^{228}Ra , ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-67, com os respectivos desvios padrão.....	109
FIGURA 49 - Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-67, com os respectivos desvios padrão.....	111
FIGURA 50 - Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra , ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-68, com os respectivos desvios padrão.....	113
FIGURA 51 – Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-68, com os respectivos desvios padrão.....	116
FIGURA 52 - Concentrações de ^{210}Pb ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) pela contagem em detector proporcional após separação radioquímica e por espectrometria gama de alta resolução.	119
FIGURA 53 - Perfil vertical das concentrações dos metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-62	124
FIGURA 54 - Perfil vertical das concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-63	124
FIGURA 55 - Perfil vertical das concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-67	125
FIGURA 56 - Perfil vertical das concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-68	125
FIGURA 57 – Ajuste linear entre \ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-62, na região de desequilíbrio radioativo entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e o ^{226}Ra . À esquerda, foram incluídos todos os pontos. À direita, dividiu-se em fases de acordo com uma sensível variação da taxa de sedimentação. São apresentados: equação da reta, coeficiente de correlação (R^2), número amostral (N), p de Pearson e taxa de sedimentação (S).	135
FIGURA 58 – Ajuste linear entre \ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-63, na região de desequilíbrio radioativo entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e o ^{226}Ra . São apresentados: equação da reta, coeficiente de correlação (R^2), número amostral (N), p de Pearson e taxa de sedimentação (S).	135

FIGURA 59 – Ajuste linear entre \ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-67, na região de desequilíbrio radioativo entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e o ^{226}Ra . À esquerda, foram incluídos todos os pontos. À direita, dividiu-se em fases de acordo com uma sensível variação da taxa de sedimentação. São apresentados: equação da reta, coeficiente de correlação (R^2), número amostral (N), p de Pearson e taxa de sedimentação (S). 136

FIGURA 60 - Ajuste linear entre \ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-68, na região de desequilíbrio radioativo entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e o ^{226}Ra . São apresentados: equação da reta, coeficiente de correlação (R^2), número amostral (N), p de Pearson e taxa de sedimentação (S)..... 136

LISTA DE EQUAÇÕES

	Página
Equação 1 - Contribuições para o valor do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$	39
Equação 2 - Rendimento químico do precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$	69
Equação 3 - Rendimento químico do precipitado de PbCrO_4	73
Equação 4 - Concentração de atividade de ^{226}Ra	78
Equação 5 - Concentração de atividade do ^{228}Ra	79
Equação 6 - Concentração de atividade do ^{210}Pb	80
Equação 7 – Atividade mínima detectável (AMD)	82
Equação 8 - Q crítico para teste-Q.....	84
Equação 9 - Desvio padrão amostral (S)	87
Equação 10 - Coeficiente de variação em % (CV).....	88
Equação 11 - Erro relativo em % (ER).....	88
Equação 12 - z-score (z)	89
Equação 13 - Decaimento de um elemento radioativo	89
Equação 14 - Idade (t_n) de diferentes estratos de um testemunho pelo modelo CIC.....	90
Equação 15 –Idade do sedimento (t) considerando uma taxa de sedimentação constante ..	90
Equação 16 - Decaimento de um radionuclídeo considerando-se taxa de sedimentação constante	90
Equação 17 - Taxa de sedimentação (S) via modelo CIC	91
Equação 18 - Taxa de sedimentação (S) pelo coeficiente angular da reta ajustada.....	91
Equação 19 – Tempo (t) calculado pela integral das atividades, modelo CRS	92
Equação 20 - Atividade do nuclídeo (A)	93
Equação 21 - Atividade simplificada (A) do nuclídeo	93
Equação 22 - Taxa de mistura (D) pela taxa de sedimentação	94
Equação 23 - Taxa de mistura (D) pela profundidade	94
Equação 24 - Incerteza de uma função f qualquer com variáveis não correlacionadas	145

Equação 25 - Incerteza seguindo distribuição de Poisson	145
Equação 26 - Incerteza combinada da atividade de ^{226}Ra	145
Equação 27 - Incerteza combinada da atividade de ^{228}Ra	146
Equação 28 - Incerteza combinada da atividade de ^{210}Pb	146
Equação 29 - Incerteza das atividades obtidas.....	146
Equação 30 - Incerteza da atividade de fundo	146
Equação 31 - Incerteza do rendimento químico	147
Equação 32 - Incerteza da eficiência α para ^{226}Ra	147
Equação 33 - Incerteza da eficiência β para ^{226}Ra	147
Equação 34 - Incerteza da eficiência β para ^{228}Ra	147
Equação 35 - Incerteza da eficiência para ^{210}Pb	148
Equação 36 - Incerteza da contagem dos padrões	148
Equação 37 - Incerteza da atividade dos padrões	148
Equação 38 - Incerteza das pesagens	148
Equação 39 - Incerteza da atividade mínima detectável.....	148
Equação 40 - Incerteza amostral da média	148

1. INTRODUÇÃO

1.1. Processo de sedimentação

Os sedimentos marinhos são originados em sua maior parte de rochas preexistentes (rocha matriz), ditas “área fonte” (rochas magmáticas, sedimentares ou metamórficas), mas podem ter outras fontes naturais como vulcões, material cosmogênico ou fontes *in situ* gerados por processos químicos ou bioquímicos (FIG. 1) (Chamberlim e Dickey, 2008).

Alguns seres vivos no meio-ambiente marinho como corais, algas e radiolários absorvem cálcio (Ca) ou sílica dissolvidos nas águas do mar para a formação de suas carapaças. Depois da morte dos organismos, estas carapaças podem ser preservadas nos depósitos sedimentares, tornando-se sedimentos biogênicos (Kastner, 1999; Suguio, 2003).

Os principais agentes de transporte dos sedimentos são as águas pluviais, as águas fluviais, as correntes costeiras, os ventos, as geleiras e os movimentos de massa (Kastner, 1999; Chamberlim e Dickey, 2008).

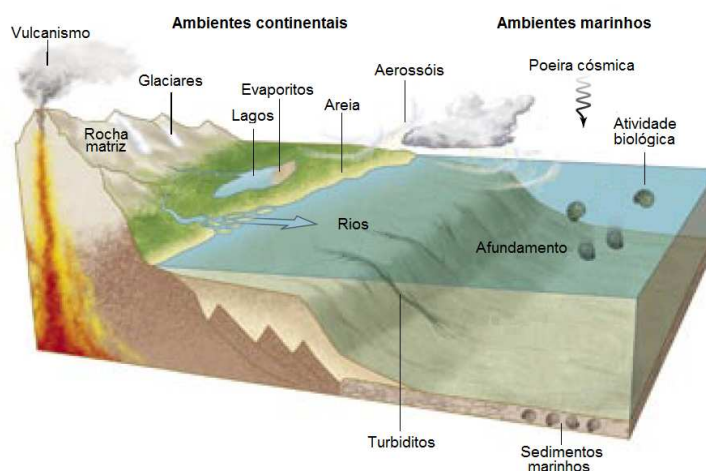


FIGURA 1 – Possíveis fontes de sedimentos para o meio ambiente marinho. Modificado de Chamberlim e Dickey (2008)

O processo de deposição é influenciado por fatores físicos, químicos ou biológicos, como velocidade de corrente, profundidade, temperatura, pH, Eh e composição química. Este processo é contínuo no tempo fazendo com que camadas de sedimentos se sobreponham, carregando consigo características do seu meio deposicional (Suguio, 2003).

O estudo de depósitos sedimentares ou testemunhos sedimentares, antigos e modernos, assim como de origem marinha ou continental, constitui a base da

sedimentologia. Esta disciplina envolve a observação e a descrição de intrincadas feições e sedimentos em suas seqüências naturais (Suguio, 2003; Chamberlim e Dickey, 2008).

Os depósitos sedimentares passam, com o tempo, por modificações diagenéticas físicas e químicas. A porosidade e a permeabilidade do sedimento se alteram, influenciando na capacidade de armazenamento e na transmissividade de fluidos intersticiais, como água ou gás. Ocorre, então, a compactação dos sedimentos, tornando-os mais densos e coesos (Suguio, 2003).

A taxa de sedimentação é descrita como a velocidade em que os sedimentos se acumulam em um ambiente subaquático. Sua medida se dá pela espessura depositada em um determinado intervalo de tempo. Seu valor absoluto pode ser difícil de ser determinado, pois fases de sedimentação alternam-se com deposição mais lenta, de não-deposição e de erosão. A taxa de sedimentação pode variar de um local a outro em um mesmo ambiente. Contudo, é importante estabelecer valores médios para os diferentes ambientes, para se compreender melhor os processos que atuam na superfície da Terra (Suguio, 2003).

Variações seculares podem ocorrer nas taxas de sedimentação. A divisão das espessuras máximas das camadas sedimentares, depositadas em cada período geológico, pelas suas durações, resulta em um aparente aumento progressivo nas taxas de sedimentação com a diminuição das idades geológicas. Esta tendência pode ser falsa, quando se considera que as camadas sedimentares mais antigas estão mais compactadas que as mais novas. Desse modo, as espessuras das mais novas estariam mais corretas e as das mais antigas, subestimadas (Barrell, 1917; Gilluly, 1949).

Para a medição da taxa de sedimentação são utilizadas várias metodologias como observações diretas, cálculos teóricos, datações radiométricas, métodos paleontológicos e contagem de varves. As maiores taxas de sedimentação (45 cm.ano^{-1}) são em geral encontradas em ambientes deltaicos, enquanto as menores ($2.10^{-3} \text{ cm.ano}^{-1}$) são registradas em planícies abissais marinhas (Emery et al., 1970; Kukul, 1970).

A preservação das camadas sedimentares resguardada pelos princípios geológicos do atualismo e da superposição, e da lei da sucessão faunística e outras permitiu o desenvolvimento da paleontologia. Dentre os escopos da paleontologia estão a definição das idades geológicas e a reconstituição dos paleoambientes deposicionais. O conhecimento dos paleoambientes ajuda na compreensão dos processos ambientais atuais e na previsão de processos futuros, como previsões de mudanças climáticas (Kastner, 1999; Suguio, 2003).

O uso de isótopos tem auxiliado na obtenção de informações sobre paleotemperaturas, paleosalinidades e profundidades pretéritas das colunas d'água, que, juntas, indicam as condições paleoecológicas durante a sedimentação. Para a obtenção de idades absolutas com maior precisão e suas relações entre os fósseis e os paleoambientes, tem-se usado intensamente os isótopos radioativos (Suguio, 2003).

1.2. Plataforma continental e talude continental

A plataforma continental (FIG. 2) consiste em um compartimento do fundo marinho, cuja principal característica é o relevo plano de natureza essencialmente sedimentar que margeia os continentes. As plataformas continentais constituem extensões submersas dos continentes e são, portanto, áreas de transição entre os ambientes marinho, continental e atmosférico (Tessler e Mahiques, 2001; Goya, 2011).

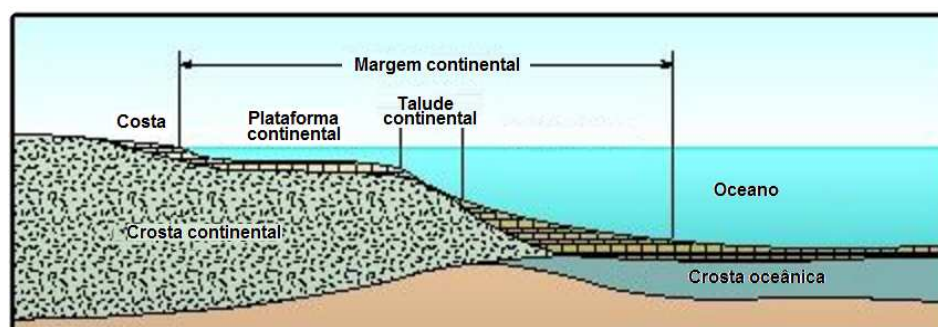


FIGURA 2 – Compartimentos da margem continental. Modificado de Science Clarified (2016)

As plataformas continentais apresentam pequena declividade rumo aos fundos marinhos (1:1.000) e larguras variáveis conforme o oceano (Tessler e Mahiques, 2001). Por definição, a plataforma tem início na linha de baixa-mar média (Suguio, 2003) e, em 1919, foi conceitualmente dividida em duas partes, plataforma interna e plataforma externa (Johnson, 1919).

A mudança acentuada na declividade do relevo da plataforma continental constitui o limite externo deste compartimento. Este limite é denominado quebra da plataforma. A quebra da plataforma compreende o início de uma nova unidade de relevo também de natureza sedimentar, o talude continental (FIG. 2). Este fica, então, compreendido entre o limite externo da plataforma externa e o início do sopé continental ou diretamente a planície abissal. O talude continental apresenta declive acentuado de cerca de 1:40 em direção ao fundo oceânico, até profundidade máxima de 3.000 m. A largura do talude continental varia de 20 km a 100 km (Tessler e Mahiques, 2001; Suguio, 2003).

Os fatores estruturais e isostáticos são muito importantes na formação dos diferentes tipos de compartimentos de fundo marinho (Goya, 2011). As mudanças climáticas da Terra, através dos tempos geológicos (FIG. 3), resultam em geral de causas múltiplas e cíclicas. As fases intermitentes de geleiras, de períodos glaciais e interglaciais causaram mudanças consideráveis nos níveis do mar. Por sua vez, as mudanças cíclicas nos níveis do mar contribuíram nos terraceamentos do Quaternário e na estratigrafia dos sedimentos desta idade (Suguio, 2003).

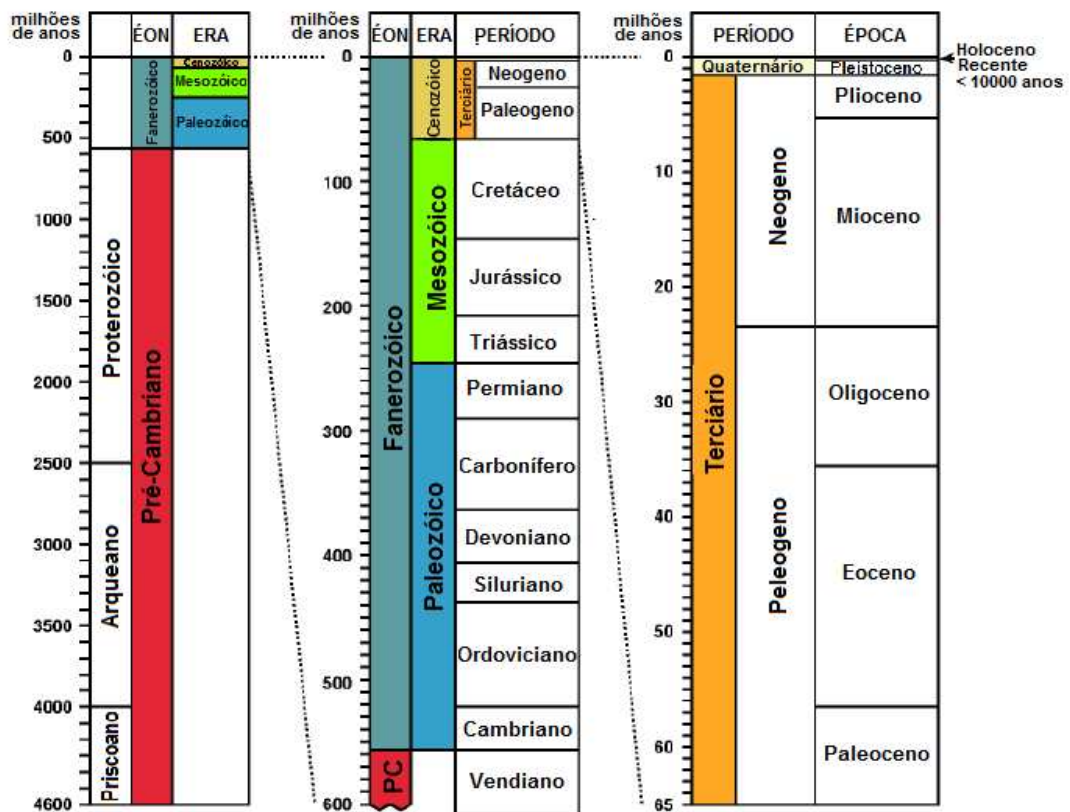


FIGURA 3 - Esquema representativo das eras geológicas. Modificado de Gradstein (2005).

As topografias atuais das plataformas continentais, em grande escala, estão diretamente relacionadas aos eventos geológicos ocorridos no Plioceno (Neogeno) e no Pleistoceno (Quaternário). As oscilações eustáticas que ocorreram entre 15 mil anos A.P. e 28 mil anos A.P. ocasionaram o rebaixamento do nível relativo do mar, de cerca de 120 m a 130 m abaixo do atual (Curry, 1965; Corrêa, 1990, *apud* Suguio, 2003). Nos períodos de máxima regressão, as linhas de costa situavam-se próximas ou na própria quebra de plataforma e os rios fluíam para o mar através das plataformas continentais em grande parte emersas (Suguio, 2003).

A rápida ascensão durante o Quaternário impediu o estabelecimento de equilíbrio entre as taxas de afluxo dos sedimentos e de elevação do nível relativo do mar. Só nos últimos 6 mil anos A.P. a 7 mil anos A.P. é que a velocidade de ascensão diminuiu e permitiu a deposição dos sedimentos na plataforma continental em equilíbrio com as condições vigentes (Corrêa, 1990, *apud* Suguio, 2003).

Sobre os modelos de sedimentação atual na plataforma continental, Johnson (1919) foi pioneiro e sugeriu que a granulometria diminuía com o aumento de profundidade e com a crescente distância da costa, em razão da diminuição da energia agindo sobre o fundo do mar. Conforme o autor, a plataforma interna seria originada por abrasão das ondas e a plataforma externa seria formada pela acumulação de sedimentos derivados da plataforma interna.

Shepard (1932) relatou que a maioria das plataformas continentais é recoberta por uma “película” de sedimentos depositados durante o Pleistoceno quando o nível do mar era mais baixo que o atual. Emery (1968) propôs que cerca de 70 % das plataformas continentais são recobertas por sedimentos reliquiais, isto é, sedimentos que foram depositados por diversos agentes sob condições ambientais diferentes das encontradas atualmente.

Os principais agentes hidrodinâmicos presentes nas plataformas continentais são as ondas internas e correntes de várias naturezas. Os sedimentos de fundo inconsolidados podem ficar sujeitos às correntes de turbidez que, geralmente, os removem para o talude continental ou sopé continental (Suguio, 2003).

Emery (1968) classificou os sedimentos sobre as plataformas continentais modernas como detríticos (fragmentos minerais depositados pela água corrente, vento ou gelo), biogênicos (fragmentos de conchas de moluscos, testas de foraminíferos e fragmentos de corais e algas), vulcânicos (detritos vulcânicos), autigênicos (principalmente fosforita e glauconita) e residuais (produto de intemperismo *in situ* do embasamento cristalino).

A carga sedimentar fluvial é comumente dividida em duas frações. A carga de fundo, basicamente composta de areia, é depositada próxima à desembocadura, podendo ser levada para locais mais distantes por mecanismos de transporte costeiro, como as correntes longitudinais. A carga em suspensão carregada pelos rios é a principal fonte dos sedimentos lamosos no ambiente marinho e consegue alcançar regiões mais distantes, depositando-se sobre a plataforma continental. A distância da fonte de sedimentos, a partir da desembocadura do rio, a capacidade e competência do rio, e provavelmente a

disponibilidade de diferentes granulações são outros fatores que controlam a natureza da sedimentação na plataforma continental (Suguio, 2003).

Em locais de lenta sedimentação, os sedimentos ficam submetidos à oxidação, dissolução e processo de mistura por bioturbação por organismos bentônicos (FIG. 4). Em geral, os sedimentos de ambientes rasos das plataformas continentais são ricos em carbonato de cálcio (CaCO_3), diferentemente de ambientes profundos de bacias oceânicas. Este fato é explicado em parte pela taxa de dissolução deste sal que é mais alta nas grandes profundidades, enquanto a taxa de sedimentação é superior nas profundidades mais rasas (Suguio, 2003).



FIGURA 4 – Processo de bioturbação em fundo marinho. Modificado de Chamberlim e Dickey (2008)

A maior declividade do talude continental comparada à plataforma continental representa uma causa predisponente à erosão dos sedimentos depositados. Na porção superior do talude, declividade alta superior a 10 graus, predomina a erosão, e na sua base, onde o gradiente diminui, prepondera a sedimentação (Tessler e Mahiques, 2001; Suguio, 2003).

1.3. Radioatividade nos oceanos

O estudo de isótopos radioativos em ambientes marinhos tem sido aplicado com sucesso, nas mais variadas matrizes, como traçadores ambientais. Dentre os tipos de medidas, as séries radioativas naturais do urânio (^{238}U), do actínio (^{235}U) e do tório (^{232}Th) (FIG. 5) destacam-se por sua capacidade de atribuir diferentes escalas de tempo a diferentes processos que ocorrem no meio ambiente (Rankama, 1954; Ku, 1976; Saito et al., 2001; Tessler, 2001; Henderson e Anderson, 2003).

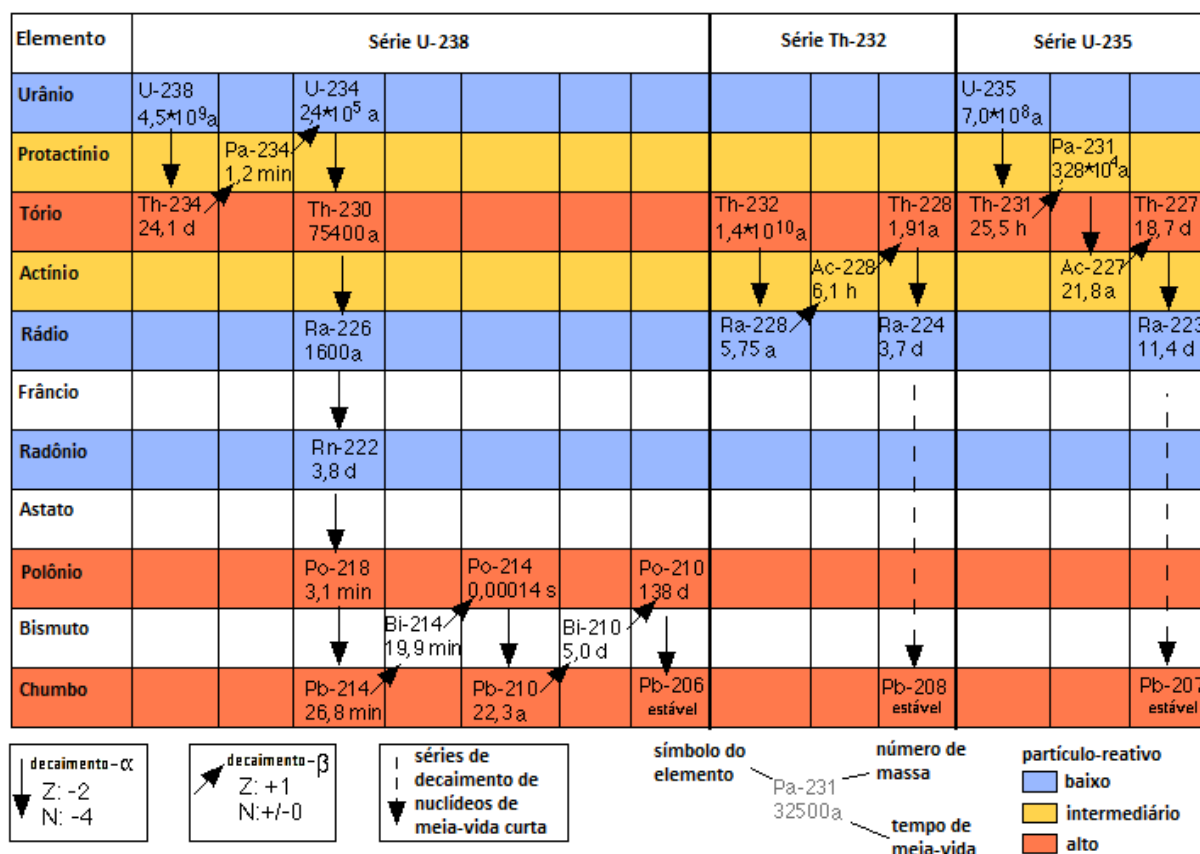
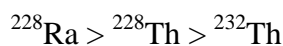
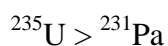


FIGURA 5 - Diagrama das séries de decaimento radioativas naturais do ^{238}U , ^{232}Th e do ^{235}U , os diferentes graus de reatividade dos radionuclídeos-filhos formados com material particulado. O tempo de meia-vida é descrito em anos (a), dias (d), horas (h), minutos (min) ou segundos (s). Modificado de Rutgers van der Loeff (2001)

Nas três séries radioativas naturais existem radionuclídeos com diferentes propriedades nucleares e químicas, e com grande variedade de tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) (FIG. 5). Devido ao tempo de meia-vida relativamente curto da grande maioria dos membros intermediários dessas séries com relação ao tempo de existência da Terra, é esperado o equilíbrio radioativo secular (Knoll, 1989) entre eles. Entretanto, isto nem sempre ocorre (Rankama, 1954; Ku, 1976; Molinari e Snodgrass, 1990).

No meio ambiente, esses radionuclídeos podem ser separados por processos de intemperismo, transporte, deposição e outros. No oceano, esses desequilíbrios são fortemente explicados pela solubilidade dos isótopos envolvidos. Neste contexto, o comportamento dos radionuclídeos das séries naturais em ambientes marinhos foi intensamente pesquisado, estabelecendo-se dados de concentração desses elementos em diferentes matrizes e compartimentos do sistema oceânico.

Como exemplo, a seguir, são comparadas as concentrações em água do mar de alguns isótopos de interesse geocronológico (Ku, 1976; Henderson e Anderson, 2003):



Uma vez ocorrido o fracionamento geoquímico, os isótopos de uma mesma série radioativa tendem a restaurar o equilíbrio entre si, com taxas ditadas por suas respectivas constantes de decaimento. Essas relações específicas é que fazem dos radionuclídeos, traçadores e ferramentas cronológicas úteis para diversos tópicos em oceanografia, hidrologia, meteorologia, geologia e paleoceanografia (Ku, 1976).

O entendimento do comportamento dos isótopos de urânio (U), tório (Th) e protactíneo (Pa), em geral, em ambientes marinhos é de fundamental importância para este trabalho uma vez que são os precursores radioativos dos isótopos em estudo, os isótopos de rádio (Ra) - ^{226}Ra e ^{228}Ra - e o isótopo de chumbo (Pb) - ^{210}Pb (FIG. 5).

O urânio no oceano apresenta um tempo de residência de 250 mil anos a 500 mil anos. Esta longa permanência sugere que são improváveis as mudanças nas suas concentrações em águas marinhas durante ciclos glacial-interglacial, de 100 mil anos. O ^{238}U e o ^{235}U com relativos longos tempos de meia-vida estão em concentrações razoavelmente constantes na água do mar, tanto espacial como temporalmente, variando apenas em função da salinidade. Esta característica simplifica o uso de alguns indicadores ambientais, o que se faz crer, por exemplo, que os isótopos de tório e protactíneo tenham uma taxa de entrada constante para o oceano (Rosenthal et al., 1995; Henderson e Anderson, 2003).

A principal fonte de urânio para o oceano é a drenagem fluvial estimada em 1.10^{10} g.ano⁻¹ a 2.10^{10} g.ano⁻¹. Outras fontes potenciais são a dissolução de poeira trazida pelo vento e a descarga de águas subterrâneas. O urânio entra no oceano e em condições oxidantes, encontradas na maioria das águas do mar, permanece em forma solúvel. Contudo, a solubilidade deste elemento químico é alterada pelo estado redox do meio. Em condições redutoras (anóxicas ou suboxidantes), como frequentemente ocorre em sedimentos marinhos, o urânio é reduzido e torna-se insolúvel. Isto faz do fundo oceânico o principal sorvedouro deste elemento do meio marinho (Barnes e Cochran, 1990; Klinkhammer e Palmer, 1991).

As concentrações de urânio autigênico são altas quando as concentrações de oxigênio de águas de fundo são baixas ou quando o fornecimento de matéria orgânica é alto. A

chegada de matéria orgânica para o fundo oceânico em qualquer lugar depende tanto do fluxo de material orgânico particulado devido à produtividade que afunda desde a superfície, quanto da redistribuição lateral das partículas por correntes de fundo. A discriminação entre fatores que controlam a deposição de urânio autigênico em extensas regiões pode, por vezes, ser usada para inferir a importância relativa da produtividade na superfície e níveis de oxigênio nas águas profundas. Esta característica do urânio em sedimentos redutores tem sido usada como indicador para concentração de oxigênio de águas profundas e paleoprodutividade (Henderson e Anderson, 2003).

Os isótopos de tório geralmente estão nos oceanos como espécies neutras de hidróxidos e são altamente insolúveis. Seu comportamento é dominado pela tendência de se incorporar a colóides ou de se aderir a superfícies de partículas existentes. Como as partículas no oceano afundam através da coluna d'água numa escala de anos, os isótopos de tório apresentam um tempo de residência relativamente curto de aproximadamente 20 anos ou menor, dependendo do respectivo tempo de meia-vida. O seu fluxo para o sedimento é influenciado pelo tamanho da coluna d'água e pela concentração do urânio dissolvido na água do mar. Por causa de sua característica de insolubilidade, levou-se a crer que o tório seria sempre imóvel em condições aquosas. Enquanto isso é geralmente verdadeiro para água do mar, existem exemplos em que o tório é complexado como carbonato cuja forma é solúvel (Henderson e Anderson, 2003).

Assim como o tório, o protactínio é removido da coluna d'água por sorção a superfícies de partículas em afundamento. Entretanto, o protactínio é ligeiramente mais solúvel que o tório possibilitando maiores tempo de residência do primeiro com relação ao segundo em águas oceânicas (Henderson e Anderson, 2003).

1.3.1. Propriedades químicas do rádio (Ra)

O rádio (Ra) é um elemento alcalino terroso, encontra-se em solução apenas no estado de oxidação (+2) e pelo seu caráter altamente básico, o íon divalente é dificilmente complexado. A maior parte dos compostos de rádio são sais brancos quando recentemente preparados, tornando-se amarelados e finalmente acinzentados com o tempo por causa da auto-decomposição ocasionada pela emissão de partículas α (Molinari e Snodgrass, 1990).

São conhecidos mais de 20 isótopos de rádio no planeta Terra e todos são radioativos. Os números de massas variam de 206 a 230 e seus tempos de meia-vida se estendem de 182 ns para o ^{216}Ra até 1.600 anos para o ^{226}Ra (NNDC, 2016). Dentre esses, apenas quatro isótopos de rádio são naturais, três são emissores de partículas alfa (α): o ^{226}Ra da série do

^{238}U , ^{223}Ra da série do ^{235}U , e o ^{224}Ra da série do ^{232}Th ; e um é emissor de partículas beta (β): o ^{228}Ra da série do ^{232}Th (Molinari e Snodgrass, 1990; Jia e Jia, 2012).

As energias das partículas e as radiações emitidas pelos isótopos de rádio e seus respectivos filhos são apresentadas na TAB. 1, 2 e 3. As energias relacionadas a todos os isótopos radioativos de rádio e chumbo, e seus filhos são de fundamental importância para o método de detecção radioativa dos isótopos em interesse neste trabalho – ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , e para a identificação de possíveis interferentes.

TABELA 1 – Decaimento do ^{226}Ra e seus filhos, sendo as escalas temporais dadas em ano (a), dias (d), minutos (min) e segundos (s). Modificado de IAEA (2003a)

Nuclídeo	Tempo de meia-vida	Principal energia radioativa (MeV) e sua intensidade*		
		α	β	γ
^{226}Ra	1.600a	4,60 (5,5%) 4,78 (94,5%)	–	0,186 (4%)
^{222}Rn	3,825d	5,49 (~100%)	–	0,510 (0,07%)
^{218}Po	3,05m	6,11 (100%)	0,33 (100%)	–
^{214}Pb	26,8m	–	1,03 (6%)	0,295 (19%) 0,352 (36%)
^{218}At	2s	6,65 (6%) 6,70 (94%)	0,67 (94%)	–
^{214}Bi	19,7m	5,61 (100%)	3,26 (100%)	0,609 (47%) 1,120 (17%) 1,764 (17%)
^{214}Po	164 μs	7,83 (100%)	–	0,799 (0,014%)
^{210}Tl	1,32m	–	2,3 (100%)	0,296 (80%) 0,795 (100%) 1,31 (21%)
^{210}Pb	~22a	3,7 ($1,8 \times 10^{-8}\%$)	0,017 (85%) 0,064 (15%)	0,047 (4%)
^{210}Bi	5,02d	4,93 (60%) 4,89 (34%) 4,59 (5%)	1,155 (100%)	–
^{210}Po	138,3d	5,30 (100%)	–	0,803 (0,0011%)
^{206}Tl	4,19m	–	1,520 (100%)	–

* Intensidades referem-se ao percentual das desintegrações do próprio nuclídeo, não referem-se ao pai original da série

TABELA 2 – Decaimento do ^{228}Ra e seus filhos, sendo as escalas temporais dadas em ano (a), dias (d), minutos (min) e segundos (s). Modificado de IAEA (2003a)

Nuclídeo	Tempo de meia-vida	Principal energia radioativa (MeV) e sua intensidade*		
		α	β	γ
^{228}Ra	5,75a	–	0,055 (100%)	–
↓				
^{228}Ac	6,13h	–	2,11 (100%)	0,34 (15%) 0,908 (25%) 0,96 (20%)
↓				
^{228}Th	1,913 a	5,34 (28%) 5,42 (71%)	–	0,084 (1,6%) 0,214 (0,3%)
↓				
^{224}Ra	3,64d	5,45 (5,5%) 5,68 (94,5%)	–	0,241 (3,7%)
↓				
^{220}Rn	55,6s	6,30 (~100%)	–	0,55 (0,07%)
↓				
^{216}Po	0,145s	6,78 (100%)	–	–
↓				
^{212}Pb	10,64h	–	0,580	0,239 (47%) 0,300 (3,2%)
↓				
^{212}Bi	60,5m	6,05 (70%) 6,09 (30%)	2,25 (100%)	0,040 (2%) 0,727 (7%) 1,620 (1,8%)
↓				
^{212}Po	304ns	8,78 (100%)	–	–
↓				
^{208}Tl	3,1m	–	1,80 (100%)	0,511 (23%) 0,583 (86%) 0,860 (12%) 2,614 (100%)

* Intensidades referem-se ao percentual das desintegrações do próprio nuclídeo, não referem-se ao pai original da série

TABELA 3 – Decaimento do ^{223}Ra e seus filhos, sendo as escalas temporais dadas em ano (a), dias (d), minutos (min) e segundos (s). Modificado de IAEA (2003a)

Nuclídeo	Tempo de meia-vida	Principal energia radioativa (MeV) e sua intensidade*		
		α	β	γ
^{223}Ra	11,68d	5,61 (26%) 5,71 (53,7%) 5,75 (9,1%)	–	0,149 (10%) 0,270 (10%) 0,33 (6%)
\downarrow				
^{219}Rn	3,92s	6,42 (8%) 6,55 (11%) 6,82 (81%)	–	0,272 (9%) 0,401 (5%)
\downarrow				
^{215}Po	1,83ms	7,38 (100%)		–
\downarrow				
^{211}Pb	36,1m	–	0,95 (1,4%) 0,53 (5,5%) 1,36 (92,4%)	0,405 (3,4%) 0,427 (1,8%) 0,832 (3,4%)
\downarrow				
^{211}Bi	2,16m	6,28 (17%) 6,62 (83%)	0,60 (0,28%)	0,351 (14%)
\downarrow				
^{211}Po	0,52s	7,43 (99%)	–	0,570 (0,5%) 0,90 (0,5%)
\downarrow				
^{207}Tl	4,79m	–	1,44 (100%)	0,897 (0,16%)

* Intensidades referem-se ao percentual das desintegrações do próprio nuclídeo, não referem-se ao pai original da série

A medição dos isótopos de rádio em amostras ambientais é importante do ponto de vista da saúde física, proteção ambiental e dos estudos de processos ambientais. O rádio está presente em todos os minerais de urânio e tório (Rankama, 1954). Quantidades elevadas de rádio podem ser produzidas pelo homem e acumuladas no ambiente, por exemplo, por indústrias de fosfogesso e processos industriais de combustão e de extração de minérios metálicos, óleo, gás e minas de carvão (Jia e Jia, 2012).

O rádio é facilmente incorporado em ossos de mamíferos em razão do seu comportamento bioquímico similar a de outros metais alcalinos terrosos, como o cálcio. O decaimento do isótopo de rádio gera um grande número de outros descendentes radioativos dentre uma pequena escala de tempo, acarretando em risco biológico a esses animais (Jia e Jia, 2012).

1.3.1.1. Propriedades químicas do ^{226}Ra e ^{228}Ra

O ^{226}Ra seguido pelo ^{228}Ra são os 2 isótopos de rádio, dentre os demais, encontrados em concentrações substancialmente maiores no oceano. O motivo se dá por ambos apresentarem tempos de meia-vida mais longos que os outros isótopos naturais de rádio, e por serem filhos dos mais abundantes isótopos naturais existentes, o ^{238}U e o ^{232}Th (Broecker et al., 1967; Moore, 1969; Kaufman et al., 1973; Molinari e Snodgrass, 1990).

O isótopo ^{226}Ra é, dentre os isótopos de rádio existentes, o de maior tempo de meia-vida ($T_{1/2} = 1.600$ anos). Este isótopo é filho direto do ^{230}Th da série radioativa natural do ^{238}U . O ^{232}Th decai pela emissão de uma partícula α . O ^{226}Ra , igualmente, emite uma partícula α e transmuta-se para o ^{222}Rn , um gás nobre, também radioativo (NNDC, 2016).

O isótopo ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75$ anos) é filho direto do ^{232}Th , pai da série radioativa natural. O ^{230}Th decai para ^{228}Ra pela emissão de uma partícula α . O ^{228}Ra , por sua vez, transmuta-se pela emissão de uma partícula β para ^{228}Ac (NNDC, 2016).

A concentração de rádio em alguns compartimentos do meio ambiente pode variar com relação à concentração de seus precursores e de seus filhos por diversos motivos, indicando desvios do equilíbrio secular. Tais desvios indicam que os isótopos de rádio possuem seus próprios caminhos geoquímicos e que embora estes estejam em função da concentração inicial dos seus precursores, são muitas vezes, independentes dos mesmos (Molinari e Snodgrass, 1990).

O rádio pode atingir os oceanos pela dessorção por troca-iônica com cátions de sódio, cálcio e magnésio quando o elemento no material particulado em suspensão em água-doce alcança a água do mar. Desta forma manguezais, estuários e descargas de águas subterrâneas se tornam importantes fontes de rádio para o oceano (Rama e Moore, 1996).

Os isótopos de rádio podem estar presentes na própria água do mar, sendo constantemente produzidos na coluna d'água pelo decaimento de seus precursores dissolvidos. Contudo, a principal fonte de ^{226}Ra e ^{228}Ra para o oceano é o decaimento do ^{230}Th e ^{232}Th , respectivamente, presente substancialmente nos sedimentos marinhos. Logo após o decaimento dos seus precursores, os isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra tendem a se dissolver nas águas intersticiais dos sedimentos do fundo marinho e escapar deste para água do mar (Pentreath, 1984).

O isótopo ^{226}Ra dissolvido em água do mar pode ser acumulado por algumas espécies de fitoplâncton marinho, enquanto em zooplâncton em menores concentrações. O fitoplâncton e o zooplâncton apresentam em geral em suas estruturas valores de concentração de ^{226}Ra em relação a concentração de ^{226}Ra da água do mar de 7.300 e 860,

respectivamente. Outros indícios da concentração do rádio em fitoplâncton podem ser deduzidos pela conhecida semelhança química do bário e do rádio. O enriquecimento de ^{226}Ra por alguns seres vivos pode transferir quantidades substanciais do isótopo para o sedimento em zonas biologicamente produtivas, resultando no denominado ^{226}Ra em excesso. (Koide et al., 1976; Pentreath, 1984)

O rádio associado ao plâncton pode ser mantido relativamente imobilizado. Entretanto, já foram observados processos de difusão do rádio inorgânico pela deposição lenta de testemunhos de oceano profundo (Goldberg e Koide, 1963; Koide et al., 1976).

A atividade do ^{226}Ra em excesso em sedimentos decai exponencialmente e alcança o equilíbrio secular com o ^{230}Th somente em profundidades maiores que 8 mil anos. Quando a concentração de atividade do ^{226}Ra não decresce com o aumento da profundidade do testemunho em acordo com o seu decaimento radioativo (como visto em sedimentos mais recentes que 4 mil anos), é sugerido que: o processo de deposição de material biogênico não é muito representativo; a região não apresenta uma circulação suficientemente restrita; é ausente a estratificação termal; ou que há uma baixa acumulação de matéria orgânica (Koide et al., 1976; Grayson e Plater, 2007).

O tempo de meia-vida do ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1.600$ anos) permite estudos cronológicos de registros sedimentares até o período do Holoceno (Henderson e Anderson, 2003). Desta forma, um depósito que acumula um centímetro por século pode, em princípio, permitir que seus 50 cm superiores sejam datados pelo $^{226}\text{Ra}_{\text{ns}}$, desta forma compreendendo uma idade máxima de 5.000 anos (Koide et al., 1976).

Quando são comparadas as distribuições de concentração de rádio em vários compartimentos aquáticos é mais aconselhável trabalhar com o uso das razões de atividade para se evitar o problema da remoção preferencial do rádio. Águas superficiais próximas ao continente, especialmente no caso de corpos d'água com circulação restrita com o oceano aberto, apresentam altos valores de razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$. Conforme as águas costeiras se misturam com as águas oceânicas, a razão $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ decresce. No estado estacionário, o balanço entre entrada de ^{228}Ra para água e a taxa de mistura vertical e lateral determina a razão $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ encontrada em uma amostra (Moore, 1969).

Não existe isótopo estável de rádio que possa normalizar as medidas de ^{226}Ra , porém a química marinha do bário é considerada similar a do rádio. O bário pode ser, então, usado como um substituto para o isótopo de rádio estável. As razões de $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ foram consideradas constantes em águas oceânicas, exceto no Norte do Oceano Pacífico profundo (Broecker e Peng, 1982).

A determinação das concentrações dos isótopos ^{226}Ra é utilizada no cálculo de ^{210}Pb em excesso, filho do primeiro. Ambos o ^{226}Ra e o ^{228}Ra são traçadores importantes de alguns processos ambientais como para a determinação de áreas de ressurgência, descarga de águas subterrâneas, taxas de mistura de massas d'água, coeficiente aparente de difusão turbulenta horizontal e outros (Li e Chan, 1979; Moore, 1987; Burnett et al., 2006; Charette e Sholten, 2008).

1.3.2. Propriedades químicas do chumbo (Pb)

O chumbo (Pb) é um elemento com baixo ponto de fusão e apresenta grande durabilidade. O chumbo é um metal pesado. Os seus principais usos são em baterias, agentes anti-detonantes (gasolina com chumbo), na indústria do plástico, na indústria do vidro, nas munições, nas ligas especiais, no revestimento de cabos entre outros (Herut et al., 1993; Reimann e Caritat, 1998).

As principais fontes ambientais de chumbo são os compostos emitidos por automóveis, as escombrelas e fundição de metais, fábricas de baterias, lamas de efluentes, a combustão de carvão e petróleo, incineração de resíduos e as poeiras geogênicas. Estes chegam ao oceano, carregados por rios ou pela atmosfera (Herut et al., 1993; Reimann e Caritat, 1998). O chumbo transportado por rios é geralmente de pouca importância com relação ao chumbo presente na plataforma continental devido a sua rápida retenção pelo material particulado dos próprios rios e estuários (Benniger et al., 1975).

O chumbo apresenta dois estados de oxidação (+2) e (+4), sendo o primeiro o mais comum (Csuros e Csuros, 2000). A mobilidade do chumbo é baixa sob condições oxidantes e muito baixa em ambiente redutor. Além do pH, existem outras questões que influenciam a geoquímica do chumbo como a presença de sulfatos, sulfuretos e carbonatos; e adsorção por óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica insolúvel (Reimann e Caritat, 1998).

Existem quatro isótopos estáveis naturais de chumbo (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb) e quatro isótopos radioativos naturais de chumbo pertencentes às séries radioativas naturais (^{214}Pb e ^{210}Pb da série do ^{238}U ; ^{211}Pb da série ^{235}U ; e ^{212}Pb da série do ^{232}Th) (FIG. 5) (Henderson e Anderson, 2003).

1.3.2.1. Propriedades químicas do ^{210}Pb

Dentre os quatro isótopos radioativos naturais, o ^{210}Pb é o que apresenta maior tempo de meia-vida ($T_{1/2} = 22,2$ anos) (NNDC, 2016). O chumbo é geralmente insolúvel em água

do mar. Na coluna de água, este isótopo tende a se adsorver ao material particulado e afundar até alcançar o fundo oceânico (Henderson e Anderson, 2003).

A presença do ^{210}Pb no sedimento marinho ocorre por diferentes processos (FIG. 6).

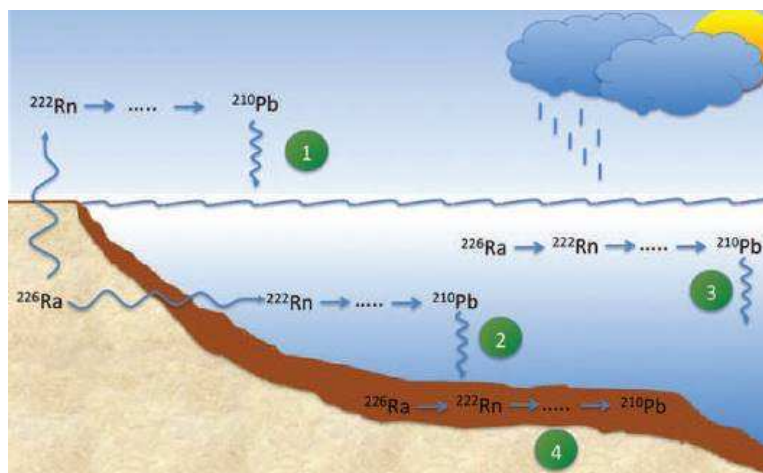


FIGURA 6 - Ciclo do ^{210}Pb em ecossistemas costeiros. Sanchez-Cabeza et al. (2012).

O ^{210}Pb pode existir no sedimento em resposta a presença de ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ dias), originado do ^{226}Ra , que não conseguiu escapar por emissão do fundo oceânico (ciclo 4 da FIG.6). O isótopo ^{222}Rn , então, decai para o ^{210}Pb e alcança o equilíbrio radioativo com o ^{226}Ra . A este isótopo de ^{210}Pb formado é dado o nome de ^{210}Pb suportado ou $^{210}\text{Pb}_s$.

Quando o ^{222}Rn exala dos sedimentos incorpora-se a coluna d'água e decai para ^{210}Pb que sedimenta arrastado pelo material particulado (ciclo 2 da FIG. 6). O decaimento do ^{226}Ra dissolvido na própria água do mar (ciclo 3 da FIG. 6) é considerado uma fonte de ^{210}Pb de pouca importância quando se trata de locais com profundidades menores que 4.000 m de coluna d'água. Já em profundidades maiores que 4.000 m, o decaimento do ^{226}Ra presente na água do mar aumenta sua representatividade (Bacon et al., 1976; Buesseler et al., 1985/86).

Outra fonte de ^{210}Pb é proveniente do decaimento do ^{222}Rn atmosférico (ciclo 1 da FIG. 6). Inicialmente, o ^{226}Ra , presente nos minerais da crosta terrestre, decai para ^{222}Rn . Este, por sua vez, é um gás que tende a emanar das rochas para a atmosfera numa taxa média de $42 \text{ átomos min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Na atmosfera, o ^{222}Rn decai para o ^{210}Pb que se adsorve a partículas atmosféricas. Este retorna para a superfície terrestre pela precipitação atmosférica úmida ou seca, como chuva ou neve. A precipitação do ^{210}Pb é considerada constante, por unidade de área, para uma mesma região e depende de uma série de fatores

relacionados às características do solo, ventilação e índice pluviométrico (Mozeto et al., 2006; Figueira et al., 2007).

O ^{210}Pb , antes na atmosfera, agora alcança o topo da superfície oceânica. Com a qualidade de ser altamente partícula-reativo, este isótopo ainda que no oceano tende a se manter aderido aos materiais particulados. Estes por sua vez afundam numa taxa determinada pela hidrodinâmica local e carregam consigo grande parte do ^{210}Pb ao fundo oceânico (Henderson e Anderson, 2003).

Desta forma, o ^{210}Pb presente no topo de uma coluna sedimentar não está em equilíbrio com a série, e então é encontrado em excesso quando comparado ao seu precursor, o ^{226}Ra (Figueira et al., 2007). A este ^{210}Pb formado dá-se o nome de ^{210}Pb não-suportado ou $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$.

A soma do ^{210}Pb oriundo das duas principais fontes é denominado $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (Eakins, 1983).

$$^{210}\text{Pb}_{\text{total}} = ^{210}\text{Pb}_s + ^{210}\text{Pb}_{\text{ns}} = ^{226}\text{Ra} + ^{210}\text{Pb}_{\text{ns}} \quad (1)$$

Equação 1 - Contribuições para o valor do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$

Como o $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ decai e não está em equilíbrio com sua série natural, o seu perfil de atividade no sedimento apresenta um decréscimo exponencial ditado pelo seu respectivo tempo de meia-vida ($T_{1/2} = 22,2$ anos) ao longo da profundidade, chegando a zero nas profundidades maiores (sedimentos mais antigos) (FIG. 7) (Holmes, 1998). A atividade do ^{210}Pb torna-se nula depois de cerca de decorridas 10 meias-vidas (Evans, 1972).

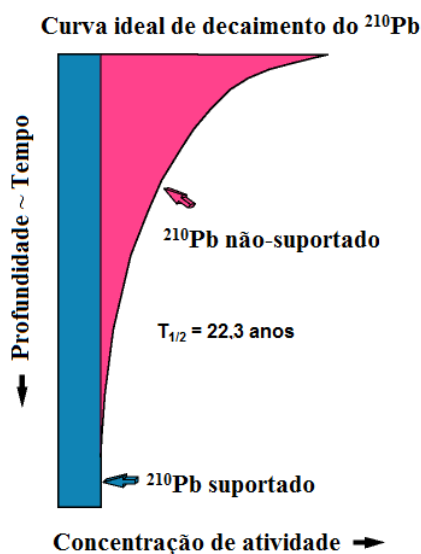


FIGURA 7 – Curva ideal de decaimento do ^{210}Pb em um testemunho marinho. $T_{1/2}$ = tempo de meia vida do ^{210}Pb . Modificado de Holmes, 1998.

O comportamento do ^{210}Pb em um testemunho sedimentar é uma técnica reconhecida para datação sedimentar e para a determinação da taxa de sedimentação. O tempo de meia-vida do ^{210}Pb geralmente limita seu uso em questões de datação para até 150 anos (Eakins, 1983; Mozeto et al., 2006; Figueira et al., 2007).

Como taxas de sedimentação em ambientes marinhos são comumente menores que 1 cm.ano^{-1} , então são suficientes registros sedimentares de até 100 cm de comprimento para tal método uma vez que sua idade máxima correspondente seria maior que 100 anos. Um registro sedimentar de qualidade deve apresentar: mínima compactação; mínimo distúrbio da superfície semi-fluida; e mínima interferência conforme o tubo passa pelo sedimento (Eakins, 1983).

Perfis anômalos de ^{210}Pb em registros sedimentares, como a existência de estratos caracterizados pela ausência ou excesso de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, podem ser relacionados ao decréscimo da taxa de sedimentação ou à rápida entrada de sedimento causada por eventos catastróficos, tais como deslizamentos e dragagens, ou também à construção de portos e rodovias (Tessler, 2001; Figueira et al., 2007).

Desvios no perfil esperado de ^{210}Pb também podem ocorrer devido a mistura das primeiras camadas de sedimento por animais bentônicos. Neste caso, pode ocorrer uma limitação da resolução dos dados paleoclimáticos e oceanográficos pelo revolvimento do sedimento (Henderson e Anderson, 2003). Em sedimentos marinhos típicos e com grande biomassa, verifica-se o processo de mistura principalmente pelos animais bentônicos ocorrendo mais frequentemente na interface água-sedimento nos primeiros $10 \pm 5 \text{ cm}$ de

profundidade. A partir desta profundidade, o sedimento começa a ficar mais compacto e com menor concentração de oxigênio, dificultando a vida animal (Wilken et al., 1986; Boudreau, 1994).

É sempre importante a verificação da taxa e da profundidade de mistura de diversos processos oceanográficos para se acessar os limites da resolução paleoclimática, e permitir que modelagens inversas sejam realizadas para atender a reconstrução dos eventos climáticos do passado. A taxa de mistura é também importante em modelos de diagênese e geoquímica sedimentar (Henderson e Anderson, 2003).

A distribuição do ^{210}Pb em sedimentos marinhos constitui um método de acessar a bioturbação. Na falta de mistura, este nuclídeo seria encontrado substancialmente na parte superior da superfície do sedimento porque sua meia-vida é relativamente pequena comparada à taxa típica de sedimentação. A presença deste isótopo em camadas profundas no sedimento reflete a mistura vertical gerada pela bioturbação. A profundidade e o padrão de penetração desse isótopo no sedimento têm sido usados para verificar a taxa de mistura do sedimento (Henderson e Anderson, 2003).

Além da taxa de mistura, estes radionuclídeos podem indicar a profundidade total de mistura (L) que é a profundidade logo abaixo da região em que o sedimento escapa dos possíveis distúrbios. O tempo aproximado de 150 anos para o uso do método do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ é suficientemente longo para se determinar a profundidade total de mistura, variável determinante para a suavização dos registros climáticos em estudos paleoceanográficos.

As medidas de profundidade total de mistura podem variar de 4 cm a 20 cm em oceanos profundos e, em geral, são maiores em regiões costeiras, indicando processos de turbulências mais intensos nessas regiões. Abaixo desta camada de mistura, picos de concentrações aumentadas de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ são algumas vezes observados e geram evidências de injeções rápidas de material superficial para grandes profundidades (Henderson e Anderson, 2003).

Razões de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ acima de 3,18 indicam um pronunciado desequilíbrio entre ^{226}Ra e seu produto de decaimento ^{210}Pb , como verificado em sedimentos contaminados por fosfogesso (San Miguel et al., 2004). A remobilização de ^{226}Ra em sedimentos costeiros anaeróbicos pode contribuir para uma elevada razão $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$, enquanto os seus tempos de meia-vida bem diferentes entre si implicam num decréscimo da razão com o aumento da profundidade ou com a idade do sedimento (Pardue e Guo, 1998; Machado et al., 2008).

Em geral, espera-se que a concentração do ^{210}Pb nos sedimentos marinhos, assim como outros elementos influenciados pela deposição atmosférica, diminua com a distância da costa. Contudo, isso só acontece com o ^{210}Pb em profundidades de coluna d'água maiores que 2.000 m. A concentração do ^{210}Pb em todos os testemunhos de colunas d'água de até 2.000 m se mantém alta. Isso é explicado pela maior facilidade com que o ^{210}Pb é removido da coluna água em profundidades maiores que 200 m. Assim as regiões de maior acumulação de ^{210}Pb são as baías costeiras e o talude superior (200 m a 2.000 m) (Buesseler et al., 1985/86).

Com relação às regiões costeiras, tanto processos biológicos como físicos podem causar intenso processo de ressuspensão de sedimentos mais finos. Tal processo de ressuspensão tende a aumentar a remoção dos elementos partícula-reativos como o ^{210}Pb dissolvidos na água. Contudo, quando a região é dominada por materiais arenosos, espera-se uma queda na concentração de ^{210}Pb assim como na de muitos outros radionuclídeos. Em regiões costeiras, pode-se associar algumas vezes altas taxas de precipitação do ^{210}Pb à oxidação com óxidos de manganês e ferro (Buesseler et al., 1985/86).

Diferentemente, em regiões de plataforma externa e talude superior, há uma diminuição na capacidade dos mesmos processos de adsorção agirem. Contudo, a remoção biológica do ^{210}Pb como por pellets fecais começa a aumentar sua importância (Buesseler et al., 1985/86). Alguns estudos verificaram, ainda, uma importante remoção do ^{210}Pb na interface água sedimento em profundidades de 800 m a 1500 m, refletindo numa deficiência de ^{210}Pb relativamente ao ^{226}Ra nessas águas (Bacon et al., 1976; Nozaki et al., 1980)

1.4. Modelo geocronológico – ^{210}Pb

A radioatividade da maioria das rochas ígneas e sedimentares é caracterizada pelo equilíbrio radioativo dos núclídeos das famílias radioativas naturais. As camadas superficiais de perfis sedimentares mais recentes que 500 mil anos diferem devido à inexistência deste equilíbrio radioativo. Este desequilíbrio é base fundamental aos modelos geocronológicos. Pode-se partir de dois diferentes métodos para a determinação de modelos geocronológicos com isótopos radioativos: o método baseado no decaimento dos membros intermediários das séries, não suportados; e o método baseado na acumulação dos produtos de decaimento das séries (Ku, 1976).

O modelo geocronológico pelo ^{210}Pb foi pela primeira vez publicado em 1963 e abordava a datação de sedimentos lacustres (Goldberg, 1963). Em sequência, verificou-se

que depósitos marinhos também poderiam ser datados com sucesso pelo método do ^{210}Pb . Hoje em dia, o ^{210}Pb tem sido o radionuclídeo mais utilizado para datação de materiais com idades de até 150 anos. Além da datação, os perfis verticais de ^{210}Pb em testemunhos sedimentares são efetivamente usados para avaliar dinâmicas sedimentares como transporte sedimentar, acúmulo/erosão e processos de mistura em sistemas marinhos (Koide et al., 1972; Boudreau, 1994; Soetaert et al., 1996; Henderson et al., 1999)

Os perfis verticais de ^{210}Pb em testemunhos sedimentares resultam da composição de numerosos fatores e processos que incluem: variações de fluxo de massa de partículas sedimentares; variações no fluxo da deposição atmosférica de ^{210}Pb (explicado, sobretudo, pelas variações na quantidade de precipitação anual - que pode variar consideravelmente de local para local - e pelas origens das massas de ar); extensão variada de partículas de remineralização; e variações na entrada adicional de ^{210}Pb (como, por exemplo, a produção de ^{210}Pb derivado do decaimento do ^{222}Rn durante descarga submarina de água subterrânea) (Baskaran et al., 2014).

1.5. Bário, estrôncio e vanádio, e suas relações com rádio e chumbo, no ambiente marinho

Igualmente ao rádio (Ra), o bário (Ba) e o estrôncio (Sr) pertencem ao grupo 2A na tabela periódica (alcalinos terrosos) e apresentam propriedades químicas semelhantes. Alguns pesquisadores observaram uma boa correlação entre o bário e o rádio em água do mar com coeficiente de correlação (R^2) de cerca de 0,897 para o ^{226}Ra e R^2 de cerca de 0,737 para o ^{228}Ra (Verguería et al., 2002).

Chow e Goldberg (1960) e Broecker e Peng (1982) verificaram que as distribuições verticais do ^{226}Ra e bário são semelhantes nos oceanos o que indica que ambos os elementos alcalino-terrosos são influenciados pelos mesmos processos marinhos. A partir desta premissa o bário começou a ser tratado como isótopo “estável” para o estudo do decaimento do ^{226}Ra . A razão do $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ no oceano foi demonstrada ser constante em quase todas as regiões.

A correlação linear verificada entre ^{226}Ra e Si ou bário e Si sugere que testas de sílica do plâncton possam agir como carregadores tanto de bário como de ^{226}Ra no oceano. O fenômeno pronunciado de desorção do ^{226}Ra no estuário de Hudson e de bário nos estuários dos rios Amazonas, Mississippi e Zaire, novamente apontam para o mesmo comportamento de ambos os elementos (Li e Chan, 1979).

A descarga de água subterrânea tem sido relatada como uma importante fonte de bário, rádio e estrôncio em regiões estuarinas ou áreas costeiras (Moore, 1996, 1997; Shaw et al., 1998; Basu et al., 2001). Entretanto, a liberação do bário para águas intersticiais tem sido maior quando comparada a do estrôncio. A intrusão de águas marinhas nos sedimentos costeiros durante o período de elevação de nível do mar pode ter como resultado uma significativa entrada desses elementos (Charette e Sholkovitz, 2006).

O rádio, bário e estrôncio revelam grande afinidade por hidróxidos de Mn, de acordo com a seguinte ordem de afinidade, $Ra \gg Ba \gg Sr$ (Balistrieri e Murray, 1986; Sugiyama et al., 1992; Mishra e Tiwary, 1993; Tokin et al., 2004). Assim, a liberação e remoção do bário em conjunção ao ciclo redox do Mn, é esperada ser mais forte que a do estrôncio. Neste contexto, a geoquímica do rádio em águas subterrâneas seria previsivelmente mais correlacionada ao bário que ao estrôncio (Charette e Sholkovitz, 2006)

Estudos sugerem uma intensa relação das concentrações de bário e rádio com o ciclo biológico (dependendo da espécie e mineralogia carbonática), o que os torna bons indicadores de produtividade (Blanchard e Oakes, 1965). Também é verificada a transferência direta desses elementos por organismos da superfície ao fundo do oceano, também os tornando importantes indicadores de paleoprodutividade (Dymond et al., 1992). A presença de $^{226}Ra_{ns}$ em alguns casos em sedimentos marinhos resulta no decréscimo da razão $^{226}Ra_{ns}/Ba$ ou $^{226}Ra/Ba$ pelo perfil (Grayson e Plater, 2007).

O vanádio (V) em ambientes marinhos é um dos mais abundantes elementos traços principalmente em razão do intemperismo das rochas e da deposição atmosférica por aerossóis marinhos. O V no oceano exibe um comportamento conservativo, é em geral estável em águas anóxicas e ocorre majoritariamente na forma dissolvida.

Os sedimentos marinhos são o principal sorvedouro de V na superfície terrestre. Vulcões submarinos e água subterrânea são importante fontes de V, alcançando valores maiores que 400 mg.kg^{-1} nos sedimentos marinhos próximos de margens ativas (Bostrom e Fisher, 1971). Alguns pesquisadores sugeriram que a presença de chumbo e vanádio em sedimentos poderia ser atribuída basicamente a processos naturais como de fontes atmosféricas e intemperismo de materiais crustais (Mahu et al., 2015).

A abundância do V em água do mar, sua ocorrência em diferentes estados de oxidação que controlam a solubilidade e seu papel como um elemento traço essencial a vida, fez deste elemento um importante indicador para o estabelecimento de condições paleoredox e de paleoprodutividade (Huang et al., 2015).

O comportamento da maioria dos metais traços no ambiente marinho pode ser relacionado: à classe a que o metal pertence; ao tempo de residência, e velocidade de sedimentação; à profundidade da coluna d'água; ao efeito do tamanho do grão de sedimento; e à entrada por fontes externas (Libes, 2009).

Os metais e os radionuclídeos são em muitos casos adsorvidos preferencialmente a grãos de pequena granulometria em razão da sua maior área superficial e maior quantidade de matéria orgânica (Saito et al., 2001; Pappa et al., 2016). Metais, por exemplo, como o chumbo, tendem a estar majoritariamente associado à fração argila e silte dos sedimentos. A maior concentração de metais está presente na fração fina, enquanto a fração mais grossa de 63 μm a 200 μm comumente exhibe os níveis mais baixos (Herut et al., 1993; Szefer et al., 1995; Ujević et al., 1998).

2. EMBAIAMENTO SÃO PAULO

A plataforma continental adjacente à Ilha de São Sebastião, parte norte da margem sudeste brasileira, localiza-se entre as coordenadas de latitude 24°S e 26°S e longitudes 44°O e 46°O (FIG. 8), localizada na região chamada Embaiamento São Paulo (Zembruski, 1979).

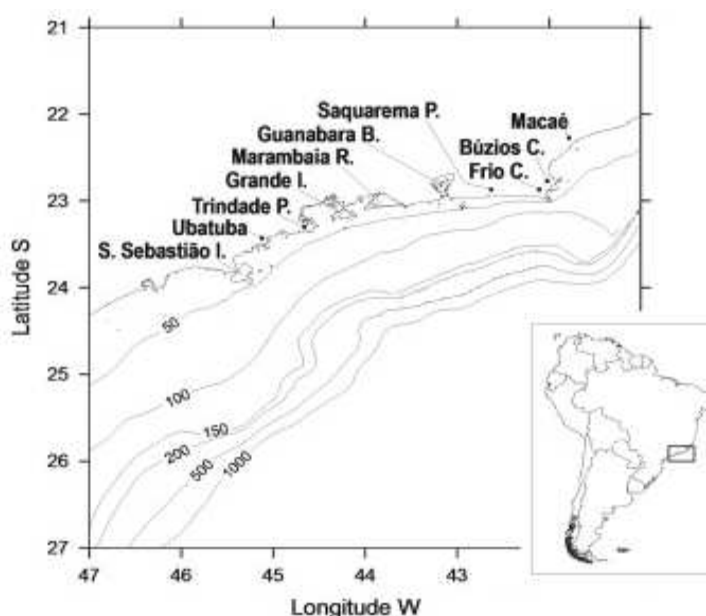


FIGURA 8 - Mapa da região estudada - litoral norte de São Paulo, com isóbatas (50, 100, 150, 200, 500 e 1.000 m) destacadas (Modificado de Cerda e Castro, 2014)

A quebra da plataforma está localizada entre as profundidades 120 e 180 m, com relevo suave e regular. De acordo com Zembruski (1979), a plataforma continental de São Paulo pode ser dividida geomorfologicamente em interna, média e externa, havendo variação nos declives. A porção superior do talude apresenta um gradiente de 1:55 (Mahiques et al., 2011). A Ilha de São Sebastião delimita na direção sul e norte características distintas à geomorfologia da linha de costa e da plataforma adjacente. A região ao norte da Ilha de São Sebastião tende a apresentar uma geomorfologia mais complexa com litoral recortado e presença de outras ilhas (Barcellos, 2000).

A dinâmica dos sistemas atmosféricos é característica básica para a compreensão do clima de uma região costeira. A análise rítmica dos sistemas atmosféricos para o litoral

paulista é caracterizada por uma maior influência de sistemas polares conforme o aumento da latitude, dominância de sistemas extratropicais sobre a porção sul do litoral paulista e maior influência de sistemas tropicais sobre a porção norte do litoral de São Paulo (Monteiro, 1973; Sant'Anna Neto, 1990).

O clima da região, devido à disposição da Serra do Juqueriquere e da Ilha de São Sebastião e devido à região de transição entre os domínios dos sistemas tropicais e extratropicais, apresenta diferenças significativas em relação ao resto do litoral e entre áreas adjacentes. A disposição das áreas serranas provoca as chamadas “ilhas de sombra de chuvas” e acarreta a formação das chuvas orográficas, principalmente nas vertentes voltadas para os quadrantes sul, sudeste e sudoeste. Desta forma, os índices pluviométricos divergem consideravelmente de um local a outro o que afeta diretamente as temperaturas (Barcellos, 2000).

As principais redes de drenagem da região compreendem pequenas bacias hidrográficas de pequena expressão. O maior curso d'água da região é o Rio Juqueriquere, que flui através da maior planície costeira do litoral norte. Este rio pode gerar grandes plumas de material e influenciar diretamente os processos sedimentares atuais da Enseada de Caraguatatuba e a desembocadura norte do canal. Quando em ocasiões de chuvas torrenciais, os cursos fluviais incipientes da área aumentam suas competências erosivas e o transporte de sedimentos tornando-se importante fonte de material terrígeno para a plataforma (Furtado, 1978; Conti, 1998).

A cobertura sedimentar da plataforma do Embaiamento São Paulo é constituída em grande parte pelo material proveniente dos continentes, mas não necessariamente atuais (Goya, 2011). O fundo oceânico da plataforma sudeste brasileira caracteriza-se por uma complexidade morfológica (Zembruski, 1979). Em geral, prevalece, no fundo marinho atual da plataforma, areias siliciclásticas muito finas, siltes em variáveis quantidades de argila e CaCO_4 (Kowsmann e Costa, 1979).

Tessler (1988) e Furtado e Mahiques (1990, *apud* Barcellos, 2000) constataram diferenças na distribuição dos sedimentos entre as porções interna e externa da plataforma de São Paulo, limitando-as em torno do isóbata de 50 m. Este limite também foi encontrado por Castro Filho et al. (1987) no estudo da dinâmica de massas d'água, no domínio das águas costeiras da plataforma norte de São Paulo. A partir dos relatos, definiu-se assim o limite do domínio costeiro da plataforma continental interna entre as isóbatas de 50 m e 70 m, que apresentaria características diferentes das áreas de plataforma localizadas em profundidades maiores.

A cobertura sedimentar atual é tida, em geral, como sendo produto de retrabalhamento de sedimentos regressivos (sedimentos palimpsestos segundo McManus (1975)). São observados depósitos de material mais fino a sudeste/leste/nordeste da Ilha de São Sebastião e predomínio de areias finas a muito finas na porção a oeste/sudoeste da ilha, indicando uma maior movimentação junto ao fundo Barcellos e Furtado (1999). A presença de sedimentos pelíticos na área imediatamente a leste da ilha foi relacionada a um processo deposicional atual, afetado pelas correntes costeiras que têm suas velocidades atenuadas nesta área (Soares, 1994; Barcellos e Furtado, 1999).

Rodrigues et al. (2003) representaram todos os dados existentes de granulometria, do Banco de Nacional de Dados Oceanográficos (BNDO), para a plataforma continental paulista até aquele momento através de um mapa de superfície de fundo (FIG. 9).

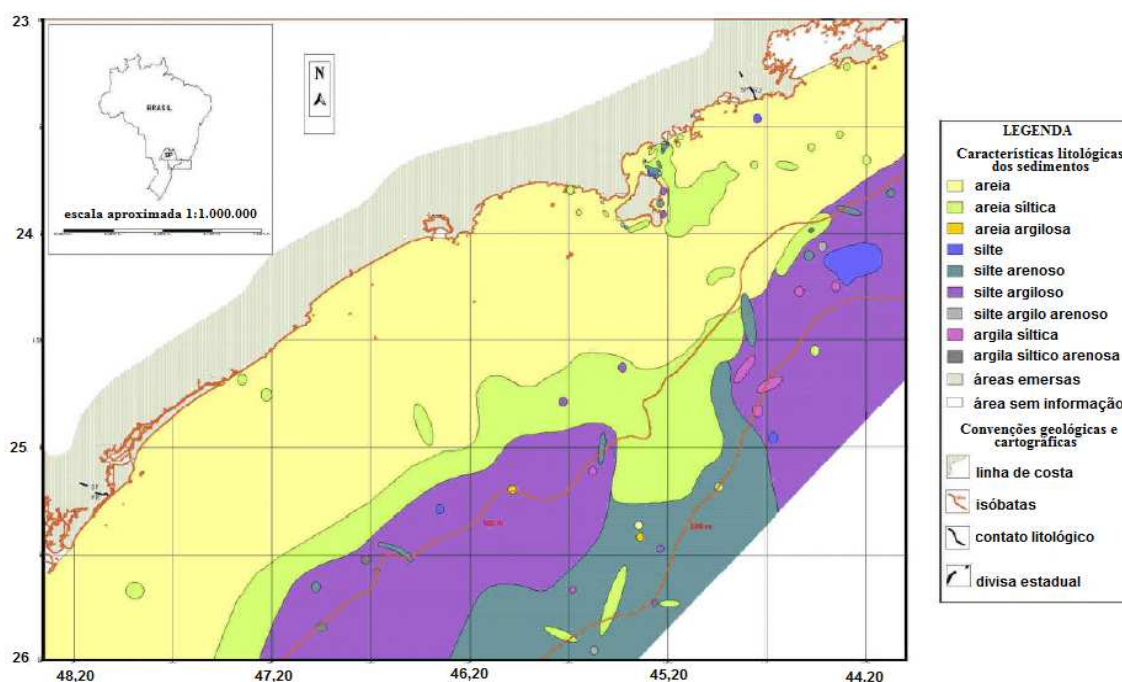


FIGURA 9 - Mapa granulométrico da plataforma continental adjacente ao estado de São Paulo (Rodrigues et al., 2003)

Em relação aos processos oceanográficos, predominam nas regiões internas da plataforma continental a Corrente Costeira Brasileira (Souza e Robinson, 2004), que carrega sedimentos do Rio da Prata e, em menor proporção, das lagoas costeiras do sul do Brasil, com maior intensidade nas estações de inverno austral (Campos et al., 2008; Mahiques et al., 2008; Möller Jr et al., 2008). No meio e nas partes externas da plataforma,

e no talude superior, os processos sedimentares são predominantemente influenciados pela Corrente do Brasil, que flui ao longo da margem continental oeste do Atlântico (Mahiques et al., 2002; 2004).

A dinâmica de massas d'água que atua na região é fortemente influenciada pelo avanço e retração sazonal da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), pelo fundo, em direção a porções mais rasas da plataforma (incluindo-se o Canal de São Sebastião), que resulta no deslocamento da Água Costeira (AC), pela superfície, em direção às porções mais externas (Castro Filho et al., 1987).

O avanço da ACAS ocorre nos meses de primavera/verão, gerando uma marcante termoclina que pode ser observada mesmo em áreas mais rasas que 20 m. No período de outono/inverno, a retração da ACAS permite o avanço da Água Tropical (AT) na maior parte da plataforma, acarretando condições mais homogêneas da coluna d'água nos setores mais internos desta. Paralelamente, devido à diminuição do aporte de água doce nesta época, a AC passa a exercer uma menor influência na área. Furtado et al. (1998) e Barcellos e Furtado (1999) observaram um aumento da influência marinha nos sedimentos de fundo do canal para períodos posteriores à entrada da ACAS, que é rica em nutrientes.

De acordo com OPISS (1999, *apud* Barcellos, 2000), as correntes na plataforma continental interna durante o inverno, têm sentido preferencial para nordeste, em toda extensão da plataforma paulista. Durante o verão, por outro lado, são frequentemente observados fluxos com sentidos contrários; ao sul da ilha, correntes para nordeste e, ao norte, correntes para sudoeste. Observou-se com frequência, para áreas localizadas nas proximidades da boca sul do canal, águas de baixa salinidade, que seriam oriundas do Complexo Estuarino de Santos-Bertioga (Miranda, 1982; Miranda e Castro, 1995; Silva, 1995).

Soares (1994) elaborou dois modelos matemáticos da dinâmica e intensidade de correntes para a área da plataforma em ocasiões de ventos de nordeste e sudoeste. Estes modelos indicam que, em ambas as situações, as correntes costeiras são atenuadas na área imediatamente a leste da Ilha de São Sebastião, devido ao anteparo físico criado pela própria ilha em relação a estas correntes. Deste modo, existe a possibilidade do material em suspensão, existente na coluna d'água a oeste/sudoeste da ilha, ser varrido da área pelas correntes costeiras predominantes, de fluxo para nordeste (Luedemann, 1979; Mesquita et al., 1979; Soares, 1994), e ser depositado na região a leste/sudeste desta. Estas plumas de material em suspensão foram observadas na área, através de imagens de satélites, por Conti (1998).

Como regra, a margem superior do Atlântico Sudoeste é marcada por baixas taxas de sedimentação. Os estudos das taxas de sedimentação na plataforma externa e no talude superior geraram valores desprezíveis, indicando a característica reliquiar neste compartimento (Mahiques et al., 2011).

Testemunhos de regiões costeiras apresentam diversas inversões de idade, que podem representar retrabalhamento dos sedimentos devido fatores hidrodinâmicos e atividade biológica. As maiores taxas de sedimentação encontradas foram nas regiões de ressurgência em Cabo Frio (23°S) e Santa Catarina (27°S), que também são regiões próximas de potenciais fontes de sedimentos terrígenos, Rio Paraíba do Sul e Rio da Prata. Valores menores de taxa de sedimentação a partir da latitude de 25°S, norte da Ilha de São Sebastião, é resultado do limite da influência dos sedimentos originários do Rio da Prata (Campos et al., 2008; Mahiques et al., 2008).

Existe uma diferença significativa em termos da taxa de sedimentação quando se compara os setores da plataforma interna e da plataforma externa/talude superior. O fundo oceânico até a isóbata de 140 m é marcado por forte rugosidade e baixa taxa de sedimentação, indicando grande eficácia da Corrente do Brasil movendo-se sobre a plataforma externa e talude superior em sedimentos retrabalhados (Silveira et al., 2000).

Mahiques et al. (2011), observaram correlações entre a velocidade de corrente e a taxa de sedimentação na região. Foi verificado um aumento da taxa de sedimentação nas profundidades de 450 m a 500 m, transição entre o fluxo ao sul da Corrente do Brasil e o fluxo a norte da Corrente Intermediária de Contorno Oeste (FIG. 10).

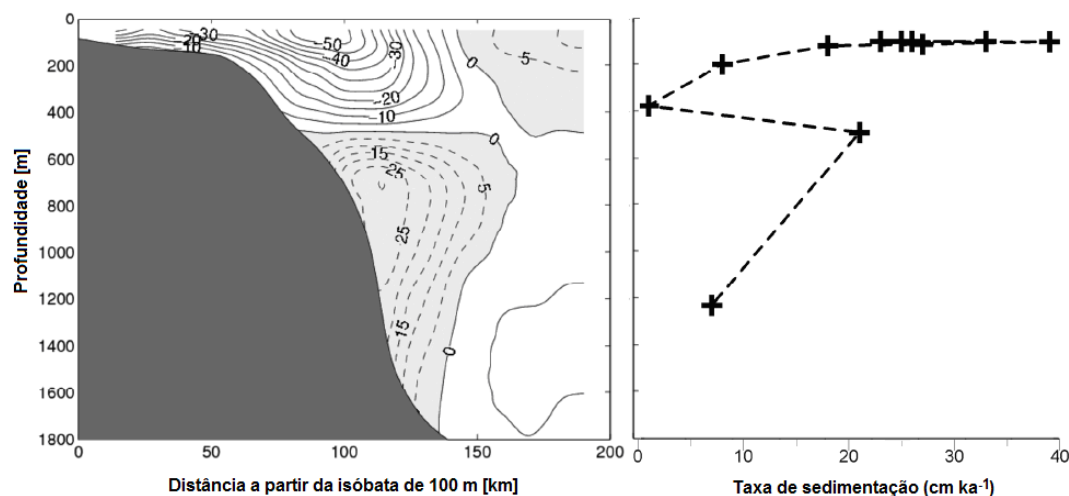


FIGURA 10 – À esquerda, seção vertical do padrão de velocidade geostrófica absoluta típica (cm s^{-1}) ao longo da Ilha de São Sebastião. À direita, variação batimétrica da taxa de sedimentação média por C^{14} (cm ka^{-1}). Mahiques et al., 2011

Mahiques et al. (2010) organizaram os dados das principais características da plataforma continental do Embaiamento São Paulo (TAB. 4).

TABELA 4 - Sumário das principais características da Plataforma Sudeste Brasileira descritas por Mahiques et al. (2010)

Características principais da Plataforma Sudeste Brasileira	
Área da plataforma	267.000 km ²
Largura da plataforma	50 a 230 km
Amplitude de maré	Menor que 2,0 metros
Ondas	0 a 5 metros
Processos dominantes	Ondas na plataforma interna/ correntes na plataforma externa
Profundidade média da quebra da plataforma	150 metros
Sedimentação: siliciclástica, carbonática, autigêniac e glacial	Siliciclastica (95 %)
Sedimentos: modernos, relictos e palimpsestos	Modernos (50 %) e relictos/ palimpsestos (50 %)
Movimentação tectônica após o último máximo glacial	Estável

O controle hidrodinâmico, juntamente com a relativa estabilidade tectônica, faz da região um local apropriado a investigações das mudanças climáticas do Quaternário Recente. A área tem grande potencial para estudos das mudanças relacionadas ao Último Ciclo Climático, variações sub-Milankovitch como deslocamentos latitudinais da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ) e variações na Oscilações Sul-El Nino (ENSO) (Mahiques et al., 2011).

A evolução geológica da costa paulista foi condicionada basicamente por dois conjuntos de eventos de escalas temporais distintas. O primeiro está relacionado a possíveis fenômenos tectônicos de reativações tectônicas ocorridas no Mesozóico-Cenozóico. O segundo relaciona-se à sedimentação decorrente das sucessivas transgressões e regressões marinhas do Quaternário, responsáveis pela maior parte da distribuição sedimentar do litoral (Barcellos, 2000).

A partir do Jurássico Superior, ocorreram falhamentos ligados à abertura do Oceano Atlântico que implicaram no soerguimento da escarpa da Serra do Mar, e a subsidência da Bacia de Santos. O maciço rochoso sofreu, então, processos erosivos retrocedendo até a sua posição atual, sendo esses fenômenos os responsáveis pelo suprimento sedimentar para a bacia de Santos (Almeida, 1976; Barcellos, 2000).

Tais eventos tectônicos se estenderam até o Terciário Médio expondo antigas áreas cratônicas e cinturões móveis a eventos que acabaram produzindo falhas, basculamentos, flexuras e soerguimentos que acompanharam as antigas linhas de fraqueza estrutural do

embasamento, formando fossas, vales de afundamento e muralhas tectônicas, originando a Serra do Mar (Barcellos, 2000).

Do Cretáceo Superior ao Paleoceno, uma grande atividade tectônica ocorreu na área representada por eventos de vulcanismo alcalino atingindo parte do litoral, inclusive a Ilha de São Sebastião (Almeida, 1976). Esse vulcanismo é responsável pelo arcabouço mais resistente desta ilha (e de outras ilhas próximas) que se comportam como testemunho do retrocesso erosivo da Serra do Mar. Esse processo constitui-se, também, no mecanismo primário de formação do Canal de São Sebastião. (Barcellos, 2000).

Na região norte do litoral de São Paulo, tais eventos tectônicos proporcionaram um quadro geomorfológico caracterizado basicamente pela proximidade da escarpa da Serra do Mar com o oceano, condicionando a linha de costa e a fisiografia do terreno (Fúlfaro et al., 1974, *apud* Barcellos, 2000; Barcellos, 2000).

A partir do Terciário Superior e Pleistoceno, a evolução da área associa-se, também, a eventos transgressivos/regressivos. As flutuações do nível do mar, associadas a mudanças paleoclimáticas durante o Quaternário, foram as principais causas de formação, modelagem e evolução das planícies costeiras do Brasil (Suguio e Martin, 1987). No litoral paulista, há evidências, na costa, de um processo transgressivo mais antigo datado de aproximadamente, 120.000 anos AP (Antes do Presente) denominado “Transgressão Cananéia” (Suguio e Petri, 1973).

Subsequente a esta transgressão ocorreu um processo de regressão marinha que teve seu máximo regressivo há aproximadamente 18.000 anos AP (Último Máximo Glacial). E há 5.100 anos AP, ocorreu o máximo transgressivo denominado “Transgressão Santos”, no qual o nível do mar chegou a 5 m acima do nível atual (Suguio e Petri, 1973; Suguio e Martin, 1978;).

Atualmente, a região de São Sebastião devido às suas condições naturais, especialmente as grandes profundidades do canal, abriga o maior terminal petrolífero do país, o DTCS (Dutos e Terminais do Centro Sul). Esse terminal está em operação desde 1967 e apresenta frequentes acidentes. Além do terminal, existe na região uma desordenada ocupação humana e grande interesse turístico (Barcellos, 2000).

A grande quantidade de atividades humanas na região costeira de São Paulo e do Rio de Janeiro, como portos, polo petroquímico, industriais de base e navais, marinas e atracadouros, usinas termoeletricas, emissários submarinos e intenso turismo, altera sensivelmente a quantidade de sedimentos e demais detritos carreados do continente para a área marinha (Goya, 2011).

Outras atividades como de exploração de gás e óleo e relacionadas obras de engenharia como instalação de dutos nas plataformas e outros, demandam estudos dos processos sedimentares locais para o sucesso da sua própria instalação e operação (Mahiques et al., 2011).

O estudo de traçadores, como os elementos radioativos e metais, é fundamental para o melhor entendimento dos processos de transporte e acumulação de sedimentos e poluentes, e para a quantificação das taxas de sedimentação da plataforma continental e do talude da costa brasileira (Goya, 2011; Tessler, 2001; Saito, 2002).

3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a paleoceanografia do Atlântico Sudoeste ao longo do Holoceno utilizando-se indicadores ambientais radioativos.

3.1. Objetivos específicos

- Determinar as concentrações de atividade dos isótopos de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra em registros sedimentares da plataforma continental e talude superior do Atlântico Sudoeste;
- Calcular as taxas de sedimentação local de cada registro sedimentar;
- Realizar a datação de cada profundidade dos registros sedimentares;

3.2. Justificativa

O comportamento geoquímico distinto do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb e seus diferentes tempos de meia-vida físicas (1.600 anos, 5,75 anos e 22,2 anos, respectivamente) servem como indicadores ambientais e geocronológicos. A análise das variações temporais e espaciais nas concentrações desses radionuclídeos em amostras sedimentares de testemunhos marinhos em diferentes profundidades permite a compreensão de possíveis variações nos ciclos biogeoquímicos durante certo período de evolução do planeta e assim a avaliação das consequências das mudanças climáticas atuais e futuras.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Estações oceanográficas

Este estudo foi realizado como parte do projeto maior intitulado: “Sedimentação da plataforma interna da margem continental sudeste brasileira: base para modelos paleoclimáticos, paleoceanográficos e de geração de gás, Subprojeto 5 do Geodinâmica de Bacias Sedimentares e implicações para o potencial exploratório (petróleo, gás natural e água subterrânea) – GEO-SEDEX” sob coordenação da Profa. Dra. Silvia H. de M. e Sousa e subcoordenação do Prof. Dr. Rubens C. L. Figueira, ambos do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP).

As localizações dos pontos de coleta são apresentadas na FIG. 11 e foram nomeados NAP-62, NAP-63, NAP-67 e NAP-68. A estação oceanográfica escolhida NAP-62 é o único local no compartimento da isóbata de 100 m e localiza-se na transição entre a região sul e norte da Ilha de São Sebastião. O NAP-62 é o local mais próximo da costa e, portanto, a princípio, mais suscetível a remobilização do sedimento e influências continentais.

As demais estações, NAP-63, NAP-67 e NAP-68, encontram-se no compartimento da isóbata de 500 m, usado por Goya (2011) como região controle. Os testemunhos coletados em isóbatas maiores que 500 m têm uma importância aumentada em vista do baixo número de trabalhos realizados nesta região com relação à análise de radionuclídeos.

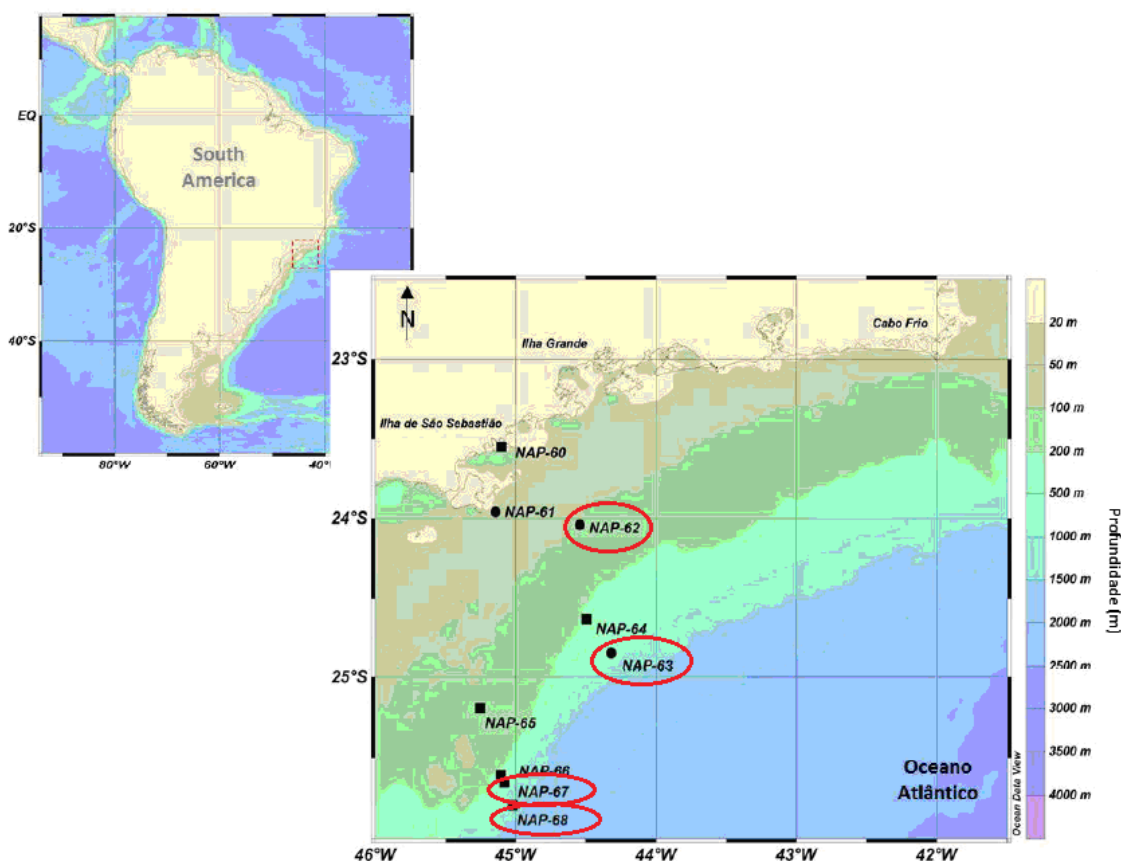


FIGURA 11 - Mapa de localização das estações oceanográficas de coleta dos testemunhos sedimentares do projeto maior – GEO-SEDEX do cruzeiro de fevereiro de 2013. As localizações das quatro estações de origem dos testemunhos sedimentares curtos especificamente deste trabalho, NAP-62, NAP-63, NAP-67 e NAP-68 estão circundadas em vermelho.

Na TAB. 5 encontram-se as coordenadas e as profundidades de coluna d'água das estações de amostragem, e o comprimento de recuperação de cada testemunho sedimentar curto em estudo neste trabalho.

TABELA 5 - Coordenadas e profundidades das estações oceanográficas, tipo de equipamento utilizado e o comprimento de recuperação de cada um dos quatro testemunhos sedimentares marinhos analisados neste trabalho, NAP-62, NAP-63, NAP-67 e NAP-68. MUC: Multiple corer

Estação	Equipamento usado	Latitude (°S)	Longitude (°O)	Profundidade da coluna d'água (m)	Comprimento do testemunho (cm)
NAP-62	MUC	24,042	44,542	121	28
NAP-63	MUC	24,840	44,319	840	35
NAP-67	MUC	25,647	45,077	649	43
NAP-68	MUC	25,792	45,022	1393	41

4.2. Amostragem

O cruzeiro de amostragem dos testemunhos sedimentares ocorreu em fevereiro de 2013 a bordo do N/Oc. Alpha Crucis, pertencente ao IOUSP. Para a coleta, foi utilizado um *multiple-corer* (MUC) (FIG. 12), um equipamento com capacidade de coletar múltiplos testemunhos sedimentares curtos sem distúrbios relevantes.

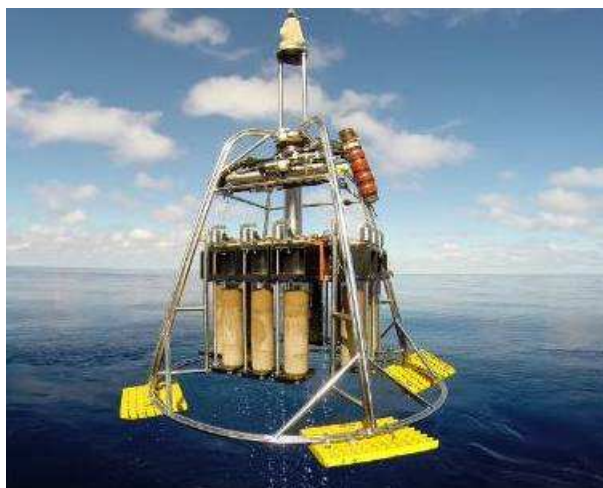


FIGURA 12 - *Multiple-corer* – múltiplos coletadores de testemunhos sedimentares marinhos curtos (OSIL, 2016)

4.3. Abertura dos testemunhos

Os testemunhos sedimentares foram abertos em laboratório do IOUSP e fatiados em intervalos regulares de 1 cm. A análise de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , visando a logística, foi realizada, em geral, em intervalos de 4 cm (TAB. 6).

TABELA 6 - Intervalos de profundidades escolhidos e analisados para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em cada testemunho sedimentar curto deste trabalho

Intervalos de profundidade analisados			
NAP-62	NAP-63	NAP-67	NAP-68
0-1 cm	0-1 cm	0-1 cm	0-1 cm
4-5 cm	4-5 cm	4-5 cm	4-5 cm
8-9 cm	8-9 cm	8-9 cm	8-9 cm
12-13 cm	12-13 cm	12-13 cm	12-13 cm
16-17 cm	16-17 cm	16-17 cm	16-17 cm
20-21 cm	20-21 cm	20-21 cm	20-21 cm
24-25 cm	24-25 cm	21-22 cm	24-25 cm
27-28 cm	28-29 cm	24-25 cm	28-29 cm
	32-33 cm	28-29 cm	32-33 cm
	34-35 cm	32-33 cm	36-37 cm
		36-37 cm	40-41 cm
		40-41 cm	
		42-43 cm	

As amostras sedimentares foram liofilizadas e guardadas em frascos de polietileno marcadas com suas respectivas informações (FIG. 13).



FIGURA 13: Amostras sedimentares guardadas em frascos de polietileno, identificadas segundo profundidade e testemunho

4.4. Pré-tratamento das amostras

Toda a parte experimental de pré-tratamento e separação radioquímica das amostras ocorreu no Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA) da Gerência de Radiometria Ambiental (GRA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Todas as vidrarias e os materiais de laboratório foram previamente descontaminados (FIG. 14). A etapa de descontaminação foi essencial para a garantia da qualidade dos resultados uma vez que se tratava de amostras ambientais cujas concentrações dos analitos são a princípio muito baixas. Para esta etapa, os materiais foram lavados com detergente neutro sob água corrente e deixados de molho por pelo menos 24 horas no Extran (50 mL por litro de água destilada), ácido HNO_3 e água destilada. Em seguida, todas as vidrarias foram novamente lavadas com detergente neutro e então enxaguadas com água destilada três vezes e colocadas para secar em temperatura ambiente ou estufa (Skoog et al., 1996).



FIGURA 14 - Processo de descontaminação dos materiais com HNO_3 , Extran e água destilada.

Cada amostra sedimentar sofreu processo de homogeneização com maceração em almofariz e pistilo. A homogeneização dos sedimentos foi de suma importância para diminuição de maiores erros nos resultados finais das concentrações dos radionuclídeos, uma vez que as alíquotas a serem analisadas posteriormente eram muito pequenas e porque não houve a separação do material sedimentar biológico e terrígeno.

Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 100°C , em placa de petri, até peso constante para obtenção do peso seco (FIG. 15). Foi necessário secar as amostras antes da pesagem uma vez que a umidade presente nos sedimentos poderia alterar o valor da massa pesada das amostras (Skoog et al., 1996).



FIGURA 15 – Estufa para secagem das amostras de sedimentos, mantidas até constância da massa

As amostras sedimentares, sólidas, tiveram que ser dissolvidas para permitir o completo acesso aos radionuclídeos presentes na matriz. Para isto, foi escolhida a dissolução total dos sedimentos sob a influência de ácidos fortes e a altas temperaturas, neste caso, com o uso da tecnologia das microondas. O método de digestão total das amostras sedimentares em microondas seguido foi o método EPA3052 – *Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices* que retifica que a massa da amostra por tubo de microondas seja igual ou menor que 0,5 g (EPA, 1996).

Desta forma, em balança analítica, foram pesadas massas de aproximadamente 0,5 g de sedimento por béquer de volume de 20 mL (FIG. 16).



FIGURA 16 - Pesagem das alíquotas de sedimento em balança analítica.

Cada alíquota de 0,5 g foi, em seguida, transferida para os tubos de Teflon próprios para microondas com ajuda de água ultra-pura. A pesagem direta da amostra pulverizada em tubos de microondas é pouco recomendada considerando o tamanho do tubo para a

balança e a carga estática da parede do Teflon que tende a atrair partículas e deixá-las grudadas nas paredes do tubo, aumentando a imprecisão (CEM Corporation, 2015).

Em chapa e em banho-maria, a 60 °C, foram adicionados 4 mL de H₂O₂ (30 %) a cada tubo de microondas para eliminação de matéria orgânica. As amostras, em seguida, sofreram digestão ácida total (abertura total) com adição de 9 mL de HNO₃ (forte oxidante que dissolve metais com exceção do alumínio e cromo), 2 mL de HCl (solvente de amostras inorgânicas, e estabiliza Ag, bário e Sb e altas concentrações em solução de Al e Fe), 3 mL de HF (ácido para solubilização de silicatos) e até 5 mL de água ultra-pura (melhora a solubilização de minerais e previne picos de temperatura) (Skoog et al., 1996).

Após a adição dos ácidos, os tubos foram hermeticamente fechados e encaixados no carrossel próprio para o microondas, CEM, modelo MARS-6 (FIG. 17). O tempo de rampa do microondas foi de 5,5 min e a temperatura de patamar de 180 ± 5°C por 9,5 min numa potência de 1.200 W.



FIGURA 17 - Microondas MARS-6 utilizado para a abertura total das amostras de sedimentos

Quatro tubos, cada um com uma alíquota de 0,5 g de sedimento, perfizeram uma amostra, totalizando conseqüentemente cerca de 2,0 g de sedimento. Para isso, as respectivas alíquotas obtidas após o processo de abertura nos tubos de microondas foram unidas durante o processo subsequente de filtração. A filtração foi realizada com papel de filtro, faixa preta, para béqueres de Teflon (FIG. 18). Os béqueres de Teflon foram usados nesta etapa já que o HF presente nas amostras ataca vidro.

Para cada profundidade dos testemunhos, foram analisadas três amostras com total de 2,0 g cada, ou seja, foram realizadas triplicatas para cada profundidade. Análises em replicata, considerando-se amostras ambientais de baixas concentrações, tendem a

melhorar a qualidade dos resultados e permitem a medida de sua respectiva confiabilidade (Skoog et al., 1996).



FIGURA 18 - Filtração das amostras de sedimento para béqueres de teflon, após processo de abertura total em microondas por meio do ataque ácido com HCl, HF e HNO₃

Após a filtração, as soluções foram evaporadas em chapa aquecedora até secura para eliminação dos ácidos em excesso (FIG. 19).



FIGURA 19 - Amostras em béqueres de teflon (eliminando o ataque do HF) em chapa aquecedora para evaporação até secura.

As amostras secas nos béqueres de Teflon foram transferidas para novo béquer de vidro de capacidade 2 L com ajuda de água ultra-pura até diluição para um volume total de 1 L.

Todos os reagentes utilizados na abertura em microondas e na separação radioquímica descrita a seguir eram de grau analítico.

4.5. Separação radioquímica sequencial do ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ²¹⁰Pb

A separação radioquímica sequencial do ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ²¹⁰Pb foi realizada com base em procedimentos analíticos já consolidados (Moreira, 1993; Oliveira, 1993). Esta

metodologia permite separá-los de outros radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th , além de oferecer a vantagem de eliminar cátions interferentes de elementos químicos estáveis como Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Sr^{2+} .

A separação radioquímica foi iniciada adicionando-se a cada amostra 1 mL de uma solução de carregador de Ba^{2+} , 20 mg.mL^{-1} , e 1 mL de uma solução de carregador de Pb^{2+} , 20 mg.mL^{-1} . Os carregadores têm a função de aumentar as concentrações de Ba^{2+} e Pb^{2+} em solução, o que auxilia na co-precipitação dos isótopos de chumbo e rádio na forma de sulfatos, atingindo os respectivos produtos de solubilidade para a precipitação, mesmo quando estes radionuclídeos se encontram em níveis muito baixos. A adição desses carregadores ainda garante o cálculo do rendimento químico gravimétrico ao final do procedimento.

Adicionou-se a cada béquer 7 mL de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 1 M, para complexar possíveis interferentes em solução, como o Fe^{3+} e o Al^{3+} , que precipitariam como hidróxidos na etapa de neutralização com hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado. Então, foram adicionadas 10 gotas de vermelho de metila e NH_4OH p.a. lentamente e sob agitação constante, até viragem do indicador (vermelho-amarelo) (FIG. 20). O pH entre 4,5-5,0 é ideal para a precipitação do BaSO_4 .



FIGURA 20 - Viragem do indicador de vermelho para amarelo pela adição de NH_4OH p.a.

O rádio co-precipita com a maioria dos compostos de bário (Ba), o que ocorre em menor extensão com compostos de cálcio, estrôncio e chumbo. O sulfato de bário e rádio (RaSO_4) é o mais insolúvel dos sulfatos de metais alcalino-terrosos e provavelmente o composto de rádio mais insolúvel que se conhece. Por este motivo, a precipitação como sulfato é mais comum para se recuperar rádio.

As amostras foram aquecidas em chapa até se atingir temperatura de ebulição e a reação de precipitação foi, então, realizada, sob agitação constante, pela adição de 50 mL

ácido sulfúrico (3 M) diluído à solução que contém rádio e bário (FIG. 21). (Godoy, 1990; Oliveira, 1993).

O bário no sulfato de bário (BaSO_4) é um carregador eficiente para o rádio, adsorvendo-o exatamente quando os cristais de BaSO_4 são formados na precipitação. Decorrido um curto período da precipitação, o rádio incorpora-se ao retículo cristalino, continuando lentamente tal processo ao passo que cristais isomorfos mistos são formados. Este precipitado é capaz de adsorver isótopos de radônio (Rn) a sua estrutura (Godoy, 1990; Oliveira, 1993).



FIGURA 21 - Primeira precipitação do método de separação radioquímica realizada após amostra atingir temperatura de ebulição e a adição de H_2SO_4 3 M.

Após a precipitação dos sais - BaSO_4 , RaSO_4 e PbSO_4 - as amostras permaneceram na chapa aquecedora por cerca de uma hora, a uma temperatura aproximada de $80\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram deixadas, então, em repouso de um dia para o outro para permitir o processo de digestão do precipitado e decantação.

No dia seguinte, descartou-se o sobrenadante com auxílio de uma pipeta conectada a um sistema de filtração a vácuo (FIG. 22). O precipitado foi então transferido para um tubo de centrífuga de aproximadamente 100 mL com auxílio de água purificada. Centrifugou-se a 2.000 rpm por 10 min e descartou-se novamente o sobrenadante. O precipitado foi lavado com 40 mL de H_2SO_4 0,1 M e repetiu-se o procedimento (centrifugar e descartar solução) (FIG. 22). Tal lavagem tem como princípio evitar a solubilização dos precipitados de BaSO_4 , RaSO_4 e PbSO_4 formados, favorecendo a eliminação de outros possíveis interferentes.



FIGURA 22 - Descarte do sobrenadante com auxílio de uma bomba a vácuo, tanto nos béqueres de 2 L de capacidade quanto nos tubos de centrífuga após lavagem do precipitado.

Em banho-maria, foi realizada a dissolução do precipitado com a adição de 2,0 g do complexante ácido nitrilotriacético, Titriplex I, (NTA), mais 40 mL de água purificada, 4 gotas de vermelho de metila e 7 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 6 M (FIG. 23), na faixa de pH 12,5-13,0.



FIGURA 23 - Etapa de adição de NTA, água ultra-pura e gotas de vermelho de metila às amostras.

Após a dissolução total do precipitado (FIG. 24), em uma solução resultante límpida, ocorreu a complexação do chumbo e do bário. Esta etapa dissolve o precipitado em meio básico e elimina, na etapa futura, interferentes tais como o cálcio e o tório, que também precipitariam como sulfato.

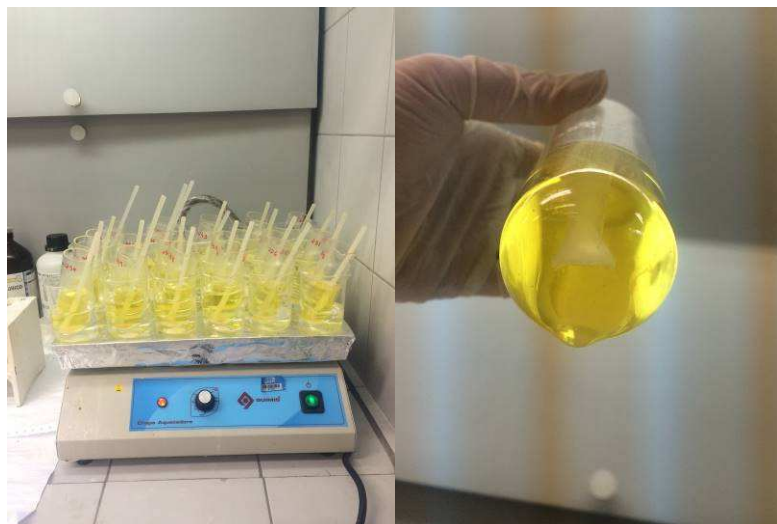


FIGURA 24 –: Amostras em chapa aquecedora para dissolução total do precipitado (à esquerda) e tubo de ensaio com precipitado dissolvido (à direita).

O chumbo por apresentar a maior constante de estabilidade é possível separá-lo do bário e do rádio em uma nova precipitação. Para a segunda precipitação (FIG. 25), foram adicionados, ainda em banho-maria, 5 mL de sulfato de amônio (NH_4SO_4) 25 mg.mL^{-1} e acertou-se o pH da amostra para a faixa de 4,5 a 5,0 com a ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) glacial. Deixou-se em banho-maria por meia hora a 60°C e depois, em repouso, até o dia seguinte. O chumbo, desta forma, permanece complexado na solução com o NTA, e o rádio e o bário ficam no precipitado.



FIGURA 25 - Segunda precipitação do método a partir da adição de sulfato de amônio e ácido acético glacial – chumbo (Pb) permanece complexado ao NTA da solução – indo da cor amarela translúcida à cor rosa turva.

As amostras foram centrifugadas, como descrito anteriormente, e reservou-se o sobrenadante em novo tubo de 100 mL para o procedimento sequencial de separação do elemento chumbo (item 4.5.2).

O precipitado foi lavado com 20 mL de acetato de amônio 40 % e centrifugado novamente. O sobrenadante obtido após a lavagem foi adicionado ao sobrenadante reservado anteriormente para o chumbo. Esta lavagem é feita para remoção de algum chumbo que esteja ainda adsorvido ao precipitado, pois o chumbo complexaria com o acetato.

O precipitado resultante foi reservado para o procedimento sequencial de separação do elemento rádio (item 4.5.1).

4.5.1. Sequência de separação do rádio (Ra)

A cada tubo contendo o respectivo precipitado de rádio, foram adicionados 2,0 g do complexante ácido etilenodiaminotetraacético, Titriplex III (EDTA), 40 mL de água deionizada, 4 gotas de vermelho de metila e 2 mL de NH_4OH concentrado. Os tubos foram colocados em banho-maria para, novamente, ocorrer à dissolução total do precipitado (faixa de pH 9,0-10,0).

Quando o precipitado foi totalmente solubilizado e ainda em banho-maria, acrescentou-se 5 mL de NH_4SO_4 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e acertou-se novamente o pH para faixa de 4,5 a 5,0 com a adição de ácido acético glacial. Desta forma, ocorreu a terceira precipitação do método. O precipitado formado é uma co-precipitação dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra ao BaSO_4 , formando finalmente e somente o sulfato de bário e rádio ($\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$). Anotou-se o dia e a hora da precipitação.

Durante o ajuste de pH com ácido acético glacial teve-se o cuidado de observar a coloração assumida pelo indicador (viragem do amarelo para o rosa), pois se o pH da amostra for muito baixo, é possível que interferentes que estejam presentes na solução possam ser precipitados, ou ainda, que haja uma pequena dissolução do $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ devido a formação do ânion hidrogenossulfato.

No dia seguinte, o precipitado $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ foi retido ao ser filtrado no funil Millipore por bomba à vácuo com papel de filtro quantitativo de microfibras de vidro AP20, com 47 mm de diâmetro e porosidade de 0,45 μm (previamente pesado) (FIG. 26). Para a filtração, utilizou-se uma solução de lavagem de álcool etílico PA 50 %.



FIGURA 26 - Filtração a vácuo em funil Millipore para papel de filtro de fibra de vidro do precipitado de $Ba(Ra)SO_4$.

Os filtros (FIG. 27) foram secos em estufa por pelo menos 1 hora a $100^\circ C$, resfriados em dessecador e em seguida pesados até obtenção de massa constante.



FIGURA 27 - Filtros com precipitado branco de $Ba(Ra)SO_4$ esperando o tempo de 21 dias para contagem no detector proporcional de fluxo gasoso.

O rendimento químico do procedimento foi realizado gravimetricamente pela adição do carregador de bário no início do processo. Ao adicionar-se 1 mL de carregador com concentração de $20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, a massa correspondente de precipitado de $Ba(Ra)SO_4$ no filtro ao final do procedimento radioquímico com 100% de rendimento químico é de $34,0\text{ mg}$. O cálculo foi obtido pela diferença do papel de filtro sem o precipitado e com o precipitado.

O rendimento químico foi determinado pela seguinte fórmula:

$$RQ = \frac{m_{totalamostra} - m_{filtro}}{m_{carrBa(Ra)SO_4}} = \frac{m_{recBa(Ra)SO_4}}{m_{carrBa(Ra)SO_4}} \quad (14)$$

Equação 2 - Rendimento químico do precipitado de Ba(Ra)SO₄

Onde:

RQ é o rendimento químico, adimensional;

$m_{totalamostra}$ é a massa total do filtro com amostra, em g;

m_{filtro} é a massa do filtro, em g;

$m_{carrBa(Ra)SO_4}$ é a massa correspondente ao precipitado de Ba(Ra)SO₄ (34,0 mg) gerado pela adição do carregador de bário, em g;

$m_{rec Ba(Ra)SO_4}$ é a massa recuperada do precipitado de Ba(Ra)SO₄, em g.

A determinação da atividade do ²²⁶Ra e do ²²⁸Ra foi realizada pela contagem α e β total num detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, Berthold LB 770 2/5. A contagem foi feita 21 dias após a data da última precipitação. Este tempo é necessário para que a interferência dos isótopos ²²³Ra e ²²⁴Ra, sejam praticamente nulas. Por este tempo, tende-se a atingir mais de 5 tempos de meia-vida do ²²²Rn, e a obter cerca de 95 % do equilíbrio radioativo com ²²⁶Ra. Desta forma, o ²²⁶Ra e o ²²⁸Ra entram em equilíbrio com os seus respectivos filhos, o ²²²Rn e o ²²⁸Ac ($T_{1/2} = 6,13$ horas) (FIG. 28 e 29).

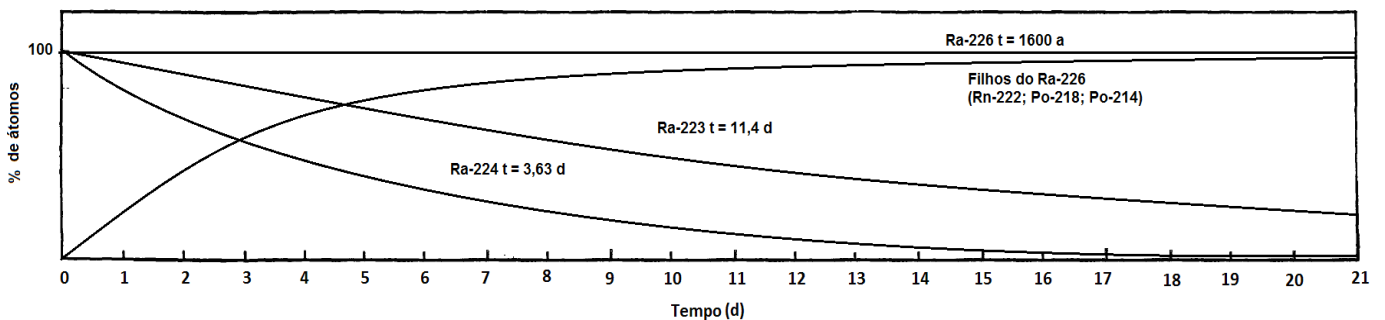


FIGURA 28 - Curvas de crescimento de possíveis interferentes emissores α para a contagem do ²²⁶Ra. O eixo y representa a porcentagem de cada átomo representado e o eixo x o tempo em dias passado depois da precipitação do Ba(Ra)SO₄

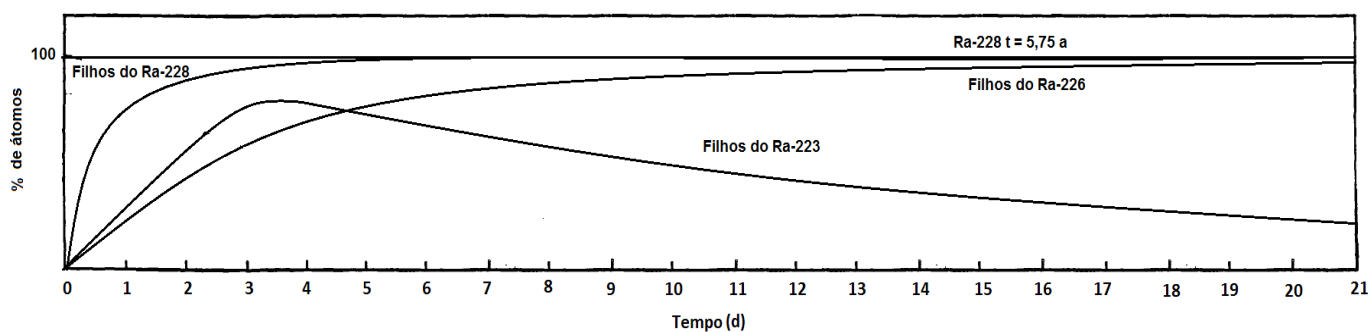


FIGURA 29 - Curvas de crescimento de possíveis interferentes emissores β para a contagem do ^{228}Ra . O eixo y representa a porcentagem de cada átomo representado e o eixo x o tempo em dias passado depois da precipitação do $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$

Para a contagem do ^{226}Ra e ^{228}Ra , os filtros foram posicionados em plaquetas de inox e, no caso específico do ^{228}Ra , cada um foi coberto com uma folha de papel de filtro quantitativo Whatman 50 com 115 μm de espessura cortado na mesma dimensão. Este papel de filtro sobreposto tem como objetivo barrar as partículas β de baixa energia do ^{228}Ra (energia final β de 39,5 keV, 100 %) para que sejam contadas somente partículas β emitidas pelo ^{228}Ac (energia final β de 2,11 MeV, 100 %) em equilíbrio com o pai. O tempo de contagem pelo detector foram dois ciclos de 300 min para cada oito amostras.

4.5.2. Sequência de separação do chumbo (Pb)

O sobrenadante reservado para análise de chumbo foi aquecido até ebulição em banho-maria e adicionado 1 mL de sulfeto de sódio (Na_2S) 1M para a precipitação de sulfeto de chumbo de cor preta (FIG. 30).



FIGURA 30 - Precipitação de sulfeto de chumbo de cor preta com a adição de sulfeto de sódio.

As amostras permaneceram na chapa em aquecimento por mais 10 minutos. A solução foi então centrifugada a 2.000 rpm por 30 minutos e descartada a solução. O precipitado obtido foi lavado com água purificada e repetida a centrifugação e descarte do sobrenadante.

Novamente, as amostras foram aquecidas em chapa em banho-maria e foram adicionadas algumas gotas de HNO_3 concentrado até a dissolução total do sulfeto de chumbo (preto para amarelo).

As amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo faixa preta, filtração comum, para béquer de 250 mL (FIG. 31). Os béqueres foram completados com água ultra-pura até cerca de 200 mL.

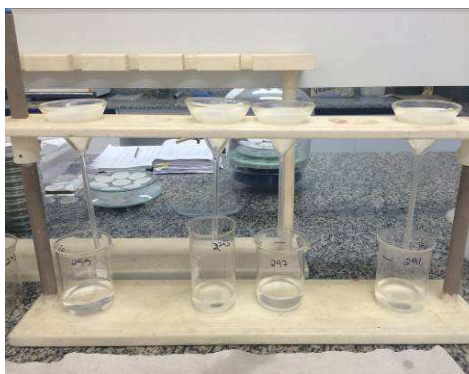


FIGURA 31 - Filtração comum do sulfeto de chumbo em papel de filtro qualitativo faixa preta para béquer de 250 mL.

O pH de cada amostra foi ajustado com um pHmetro (FIG. 32) para valores entre 4,5 e 5,0 pela adição de acetato de amônio 40 %. O controle do pH permite deixar a solução no pH ideal de precipitação do PbCrO_4 .

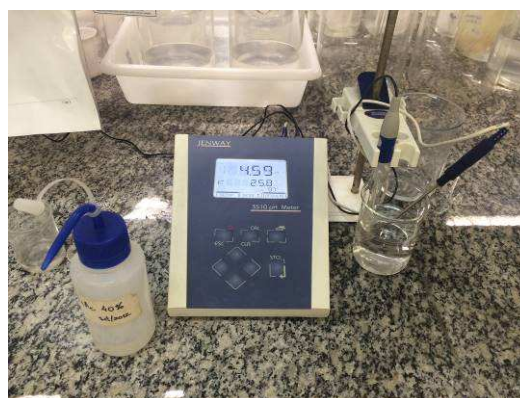


FIGURA 32 - PHmetro para ajuste do pH das amostras com adição de acetato de amônio 40 %.

A solução foi aquecida até ebulição e adicionou-se 2,5 mL de Na_2CrO_4 30 %. O resultado obtido foi a formação do precipitado final amarelado de PbCrO_4 (FIG. 33). Anotou-se o dia e hora da precipitação.



FIGURA 33 - Amostras em béqueres de 250 mL em repouso após processo de precipitação do PbCrO_4 pela adição de cromato de sódio às soluções aquecidas à ebulição.

No dia seguinte foi realizada a filtração a vácuo no funil Millipore do precipitado de PbCrO_4 (FIG. 34). Foram utilizados filtros quantitativos de microfibra de vidro AP20, com 47 mm de diâmetro e porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ (previamente pesados). As paredes dos béqueres e do filtro Millipore foram lavadas com solução de álcool etílico PA 50 %.



FIGURA 34 – Filtração a vácuo em funil Millipore do precipitado de PbCrO_4 para papel de filtro de fibra de vidro.

Os filtros foram secos em estufa por pelo menos 1 hora a 100°C , resfriados em dessecador e em seguida pesados até obtenção de massa constante (FIG. 35).

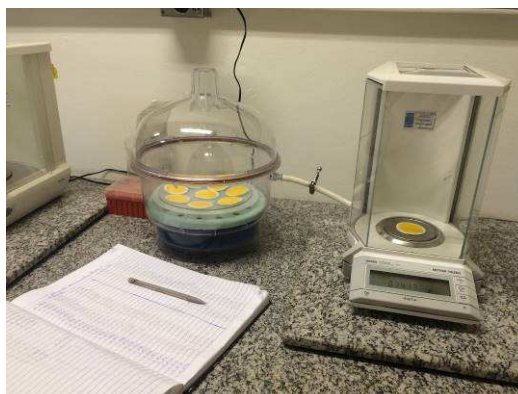


FIGURA 35 - Pesagem em balança analítica dos papéis de filtros de fibra de vidro com precipitado amarelo de PbCrO_4 , para cálculo do rendimento químico.

O rendimento químico do procedimento foi realizado gravimetricamente pela adição do carregador de chumbo estável no início do processo. Ao adicionar-se 1 mL de carregador com concentração de 20 mg.mL^{-1} , a massa correspondente de precipitado de PbCrO_4 ao final do procedimento radioquímico para um rendimento de 100 % é de 31,2 mg. O cálculo foi obtido pela diferença do papel de filtro sem o precipitado e com o precipitado (Moreira, 1993). O rendimento químico foi determinado pela seguinte equação:

$$RQ = \frac{m_{\text{totalamostra}} - m_{\text{filtro}}}{m_{\text{carrPbCrO}_4}} = \frac{m_{\text{recPbCrO}_4}}{m_{\text{carrPbCrO}_4}} \quad (3)$$

Equação 3 - Rendimento químico do precipitado de PbCrO_4

Onde:

RQ é o rendimento químico, adimensional;

$m_{\text{totalamostra}}$ é a massa total do filtro com amostra, em g;

m_{filtro} é a massa do filtro, em g;

$m_{\text{carrPbCrO}_4}$ é a massa correspondente ao precipitado de PbCrO_4 (31,2 mg) gerado pela adição do carregador de chumbo, em g;

m_{recPbCrO_4} é a massa recuperada do precipitado de PbCrO_4 , em g.

Após a determinação do rendimento químico, os filtros foram cobertos com filme plástico (FIG. 36).



FIGURA 36 – Papéis de filtro de fibra de vidro com precipitado de PbCrO_4 sendo cobertos com filme plástico.

A contagem do precipitado de PbCrO_4 foi realizada após um tempo de repouso para o crescimento do filho do ^{210}Pb (energia final β de 17 keV, 85 % e 64 keV, 15 %), o ^{210}Bi (energia final β de 1,16 MeV, 100 %), de cerca de 10 dias (FIG. 37).

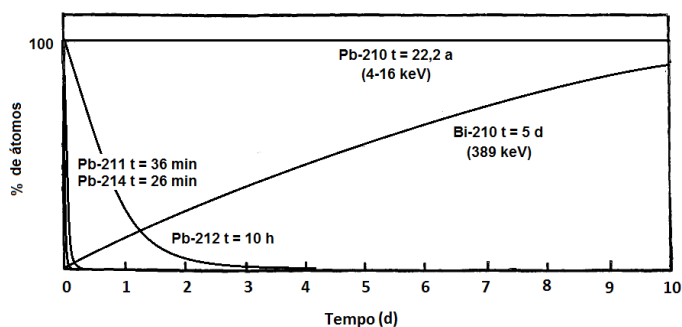


FIGURA 37 - Curvas de crescimento de possíveis interferentes emissores β para a contagem do ^{210}Pb . O eixo y representa a porcentagem de cada átomo representado e o eixo x o tempo em dias passado depois da precipitação do PbCrO_4

No momento da contagem, cada filtro foi posto numa plaqueta inox e foi coberto com folha de mylar (folha de papel alumizada de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) cuja função é barrar as partículas β de baixa energia que o ^{210}Pb emite (0,016 MeV, 85 % e 0,06 MeV, 15 %) (Moreira, 1993). A determinação da atividade do ^{210}Pb foi feita pela contagem do seu filho ^{210}Bi , no detector proporcional de fluxo gasoso por 2 ciclos de 300 min. O detector utilizado, assim como para o ^{226}Ra e ^{228}Ra , foi um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, Berthold LB 770 2/5 pela contagem β total do precipitado.

4.5.3. Fluxograma do procedimento de separação radioquímica sequencial

O fluxograma de todo o procedimento de separação radioquímica sequencial do rádio e do chumbo, em laboratório, está representado na FIG. 38.

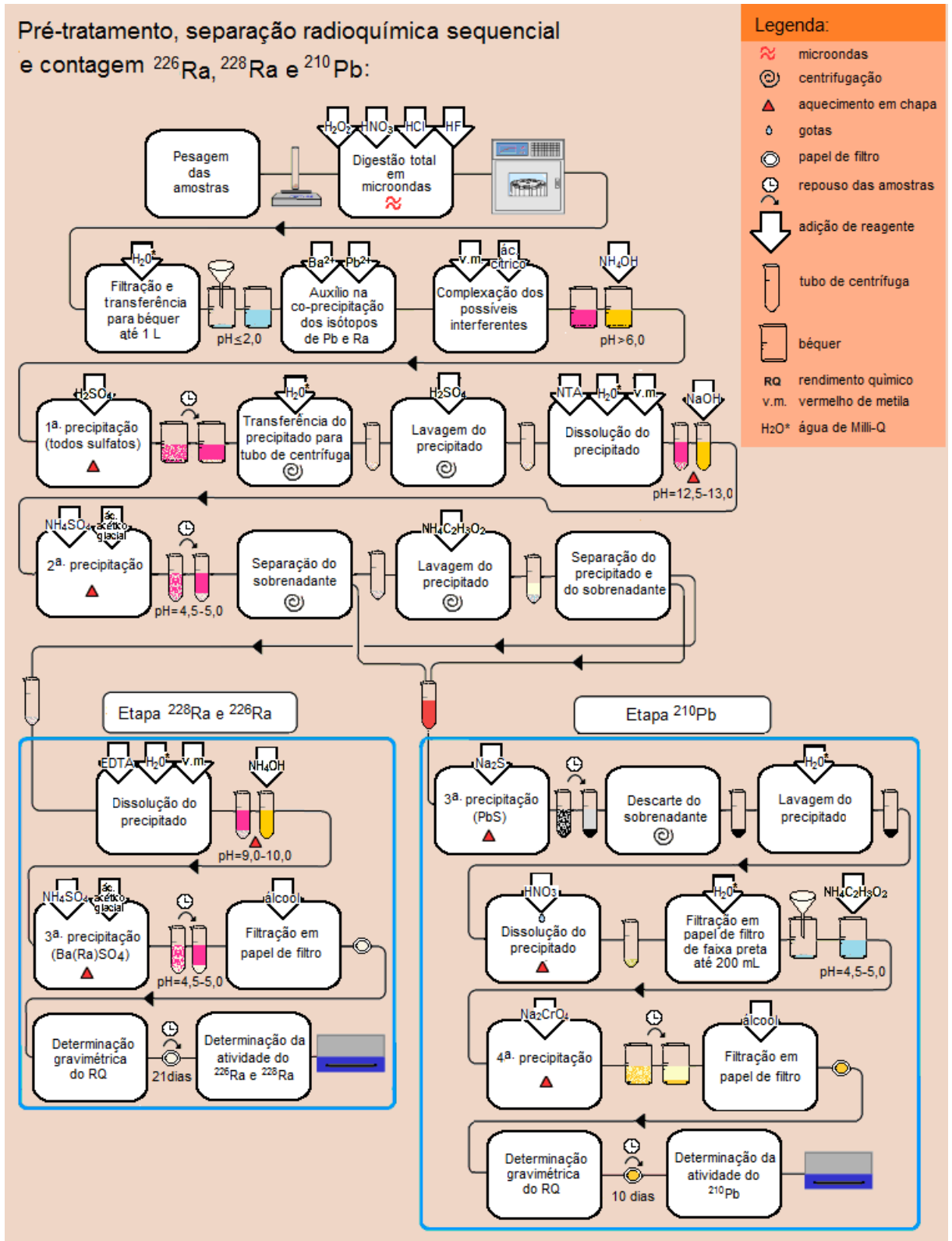


FIGURA 38 - Fluxograma do pré-tratamento, procedimento de separação radioquímica sequencial do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em laboratório e contagem das suas respectivas concentrações de atividade no detector proporcional de fluxo gasoso

Além das amostras dos perfis sedimentares estudadas neste trabalho, foram analisados materiais de referência e materiais de referência certificados da Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency- IAEA*) de sedimentos marinhos e amostras em “branco” (amostras sem a matriz de análise), passando por todas as etapas do processo de separação radioquímica.

O tempo de contagem foi estabelecido em 2 ciclos de 300 min e a massa ideal de abertura de cerca de 2,0 g por amostra, conforme explicado no item 4.10.

4.6. Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo

O sistema de detecção de radiação utilizado é um detector proporcional de janela fina, de fluxo gasoso e de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB770 2/5 (FIG. 39), para medidas simultâneas de partículas α e β total. É um sistema de medição com anel de guarda, 10 detectores e 10 espaços circulares de 60 mm de diâmetro e 8 mm de altura para disposição das amostras; uma interface LB5330; PC com software UMS (*Universal Measuring System Setup*); suplemento de gás (P10); e cabos de conexão (Berthold, 2011). Neste trabalho foram utilizados apenas 8 detectores.



FIGURA 39 - Detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770 2/5 para contagem de atividades α e β .

Os espaços circulares são dispostos dois em dois em bandejas de cobre. Os tubos contadores proporcionais são alocados diretamente acima das cavidades, protegidos na sua parte superior por uma película fina mylar de $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ de espessura e apresentam alta sensibilidade na detecção de partículas α e β (Berthold, 2011).

A taxa de radiação de fundo (background ou BG) devido à radiação cósmica e outras fontes é reduzida utilizando-se uma blindagem espessa de chumbo de baixa radiação de fundo (Berthold, 2011) e o anel de guarda.

O princípio do funcionamento dos contadores proporcionais é a interação das partículas α e β com o meio gasoso pelos fenômenos de excitação e de ionização das moléculas do gás. O gás contador pode compreender diferentes misturas, neste caso, o gás utilizado foi o P10, uma composição de 90 % argônio e 10 % metano (Berthold, 2011).

A ionização das moléculas do gás caracteriza-se pela manutenção da proporcionalidade entre a energia da radiação sentida pelo meio de detecção e a amplitude do pulso resultante. A distinção das radiações emitidas pelas partículas α e β é possível pela diferença de ionização causada por cada um. A partícula α pela sua dupla carga positiva e sua massa de repouso 8.000 vezes maior que a da partícula β , cria um sinal análogo maior (Knoll, 1989; Berthold, 2011).

A determinação da radioatividade total de uma amostra requer a obtenção de um resíduo transferido quantitativamente para um filtro em espessura e área uniformes. O filtro com o resíduo seco é colocado em uma plaqueta de contagem, usualmente de aço inoxidável. A plaqueta é então posicionada no contador e contada por um período pré-determinado pelo operador (Janzer, 1980).

4.7. Determinação das concentrações de atividade dos isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra

A metodologia de contagem α e β total para a determinação dos isótopos de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb foi escolhida pela possível quantificação de baixas concentrações de atividade de radionuclídeos naturais como em amostras ambientais. Segundo Oliveira (1993) e Moreira (1993), esta técnica é vantajosa por resultar numa baixa radiação de fundo e conseqüentemente, baixo limite inferior de detecção. Além disso, a escolha deste método ocorreu pela disponibilidade do detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo no LRA.

A determinação das concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra foi realizada pela contagem α e β total, respectivamente, do precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$. A determinação das concentrações de atividade do ^{210}Pb foi realizada pela contagem β total do precipitado de PbCrO_4 .

A concentração de atividade de ^{226}Ra foi obtida a partir da seguinte expressão:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{60 \times RQ \times Ef_{\alpha(\text{Ra}-226)} \times fabs \times [1 + k(1 - e^{-\lambda t})]} \times Q \quad (4)$$

Equação 4 - Concentração de atividade de ^{226}Ra

Onde:

$A(^{226}\text{Ra})$ é a concentração de atividade de ^{226}Ra , em Bq.kg^{-1} ;

Rn é a taxa de contagem α total da amostra, em cpm;

Bg é a taxa de contagem da radiação de fundo α total de “branco” das amostras em cpm;

60 é o fator de multiplicação para a transformação de minutos em segundos;

RQ é o rendimento químico, adimensional;

$Ef_{\alpha(\text{Ra}-226)}$ é a eficiência de contagem α total, calculada pelo ^{241}Am , em cps.dps^{-1} ;

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

k é a constante que leva em conta a diferença entre os coeficientes de auto-absorção das 4 partículas α que são emitidas no decaimento do ^{226}Ra (Godoy e Schuttelkopf, 1987) e que tem as energias: ^{226}Ra (energia α de 4,8 MeV, 94,5 %), ^{222}Rn (energia α de 5,5 MeV, 100 %), ^{218}Po (energia α de 6,1 MeV, 100 %) e ^{214}Po (energia α de 7,8 MeV, 100 %);

λ é a constante de desintegração do ^{222}Rn ($0,181 \text{ dias}^{-1}$), em dias^{-1} ;

t é o tempo desde a precipitação até a contagem, em dias;

Q é a quantidade de amostra analisada, em kg.

O termo auto-absorção é descrito como a perda de energia por unidade de comprimento de caminho percorrido pelas partículas α e β durante as suas trajetórias que pode ocorrer dentro da própria espessura da amostra (Janzer, 1980).

A expressão utilizada para o cálculo da concentração de atividade de ^{228}Ra foi:

$$A(^{228}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{60 \times RQ \times Ef_{\beta(Ra-228)} \times Q} - \frac{Ef_{\beta(Ra-226)} \times A(^{226}\text{Ra})}{Ef_{\beta(Ra-228)}} \quad (5)$$

Equação 5 - Concentração de atividade do ^{228}Ra

Onde:

$A(^{228}\text{Ra})$ é a concentração de atividade do ^{228}Ra , em Bq.kg^{-1} ;

Rn é a taxa de contagem β total obtida, em cpm;

Bg é a taxa de contagem da radiação de fundo β total de “branco” das amostras em cpm;

60 é o fator de multiplicação para a transformação de minutos em segundos;

RQ é o rendimento químico, adimensional;

$Ef_{\beta(Ra-228)}$ é a eficiência de contagem β total, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{228}\text{Ra})\text{SO}_4$, em cps.dps^{-1} ;

Q é a quantidade de amostra analisada, em kg;

$Ef_{\beta(Ra-226)}$ é a eficiência de contagem β total, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$, em cps.dps^{-1} ;

$A(^{226}\text{Ra})$ é a concentração de atividade calculada para o ^{226}Ra , em Bq.kg^{-1} .

Para o cálculo da concentração de atividade do ^{210}Pb , foi usada a seguinte expressão:

$$A(^{210}\text{Pb}) = \frac{Rn - Bg}{60 \times RQ \times Ef_{\beta(\text{Pb}-210)} \times Q \times (1 - e^{-\lambda t})} \quad (6)$$

Equação 6 - Concentração de atividade do ^{210}Pb

Onde:

$A(^{210}\text{Pb})$ é a concentração de atividade de ^{210}Pb , em Bq.kg^{-1} ;

Rn é a taxa de contagem β total da amostra, em cpm;

Bg é a taxa de contagem da radiação de fundo β total de “branco” das amostras, em cpm;

60 é o fator de multiplicação para a transformação de minutos em segundos;

RQ é o rendimento químico, adimensional;

$Ef_{\beta(\text{Pb}-210)}$ é a eficiência de contagem β total, em cps.dps^{-1} ;

Q é a quantidade de amostra analisada, em kg;

λ é a constante de desintegração do ^{210}Bi ($0,138 \text{ dias}^{-1}$), em dias^{-1} ;

t é o tempo desde a precipitação até a contagem, em dias.

4.8. Calibração em eficiência

Difícilmente todas as partículas α e β são registradas quando entram no volume ativo do detector. A partícula incidente pode não entrar no volume ativo do detector dependendo da espessura e densidade da janela do detector, do tipo e da energia da própria partícula e do tipo e do tamanho do detector. A eficiência válida na geometria de contagem considerada é a eficiência absoluta do sistema de detecção (EF) (Knoll, 1989):

$Ef = \text{número de pulsos registrados pelo número de partículas emitidas pela fonte} = \text{contagem pela atividade absoluta.}$

A conversão das taxas de contagem registradas no contador em atividade equivalente total é feita determinando-se previamente a eficiência do contador utilizando padrões radioativos de ^{241}Am , de ^{226}Ra , de ^{228}Ra e de ^{210}Pb preparadas pelo Laboratório de Calibração do IRD/CNEN-RJ cujas atividades são conhecidas.

Para o método aqui realizado foram necessários os cálculos da eficiência de contagem α total para a medida de ^{226}Ra - $Ef_{\alpha(\text{Ra}-226)}$; eficiência de contagem β para a medida de ^{228}Ra - $Ef_{\beta(\text{Ra}-228)}$; e eficiência de contagem β para a medida de ^{210}Pb - $Ef_{\beta(\text{PB}-210)}$.

Ao realizar-se a medida β total das amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, estão presentes juntamente o ^{226}Ra e o ^{228}Ra . Desta forma, todas as partículas α emitidas são detectadas com as partículas β emitidas pelo ^{228}Ac . A taxa de contagem β total obtida é relativa ao ^{226}Ra e seus filhos (^{214}Pb e ^{214}Bi), e ao ^{228}Ac , fazendo-se necessária, então, a contagem da eficiência de contagem β para o ^{226}Ra e seus descendentes - $\text{Ef}_{\beta(\text{Ra}-226)}$ - com a finalidade de discriminar, posteriormente, o quanto este isótopo contribui para a taxa de contagem β total obtida numa medida do precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$. Esta eficiência é essencial para a correção da atividade determinada do ^{228}Ra .

As respectivas eficiências de contagem obtidas por Damatto (Comunicação pessoal, 2016) são apresentadas na TAB. 7.

TABELA 7 - Eficiência total média das contagens do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb para o detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, Berthold LB 770 2/5

Detector	$\text{Ef}_{\alpha}^{226}\text{Ra}$ (cps.dps ⁻¹)			$\text{Ef}_{\beta}^{226}\text{Ra}$ (cps.dps ⁻¹)			$\text{Ef}_{\beta}^{228}\text{Ra}$ (cps.dps ⁻¹)			$\text{Ef}_{\beta}^{210}\text{Pb}$ (cps.dps ⁻¹)		
1	0,2658	±	0,0002	0,5366	±	0,0070	0,2330	±	0,0035	0,3763	±	0,0029
2	0,2796	±	0,0004	0,5349	±	0,0080	0,2405	±	0,0021	0,3921	±	0,0037
4	0,2701	±	0,0007	0,5538	±	0,0050	0,2388	±	0,0023	0,3723	±	0,0040
5	0,2701	±	0,0003	0,5264	±	0,0050	0,2367	±	0,0039	0,3915	±	0,0056
6	0,2796	±	0,0004	0,5451	±	0,0080	0,2382	±	0,0038	0,3688	±	0,0022
7	0,2854	±	0,0006	0,5361	±	0,0050	0,2460	±	0,0032	0,3865	±	0,0039
9	0,2897	±	0,0005	0,5415	±	0,0050	0,2560	±	0,0032	0,3823	±	0,0030
10	0,2782	±	0,0008	0,5446	±	0,0080	0,2342	±	0,0035	0,3739	±	0,0143

4.9. "Branco" das amostras e radiação de fundo

A radiação de fundo (*Background* - BG) do experimento foi determinada pela medida do detector com "branco" das amostras. Nessas amostras, todas as etapas analíticas foram realizadas na ausência da amostra de sedimento. As determinações de "branco" das amostras foram úteis para a detecção da presença de possíveis contaminantes nas vidrarias, interferentes presentes nos reagentes, ou por qualquer outro fator que não a própria matriz de análise.

Esses dados foram fundamentais para a correção das medidas das amostras de sedimentos, sobretudo por se tratar de uma matriz de baixa concentração de atividade dos radionuclídeos de interesse, então muito sensíveis a pequenas variações.

O número de ciclos e o tempo de contagem dos "brancos" do método permaneceram os mesmos que os definidos para os materiais de referência e para as demais amostras,

2 ciclos de 300 min. A cada lote de amostras sedimentares analisadas foram realizados cerca de 8 “brancos” das amostras (número de detectores em operação no detector proporcional utilizado). Os “brancos” das amostras foram contados em cada um dos 8 detectores, alterando 3 vezes as suas posições.

4.10. Atividade mínima detectável

A atividade mínima detectável (AMD) segundo USNRC (1980) é definida como a menor concentração de atividade de uma amostra de material radioativo que tem 95 % de probabilidade de ser detectada, com somente 5 % de probabilidade de um branco de amostra ser interpretada como se material radioativo estivesse presente.

A atividade mínima detectável (AMD) deve ser determinada para se avaliar o desempenho de todo o método para a análise dos radionuclídeos. Para isto, deve-se levar em consideração a radiação de fundo do detector, a eficiência, o tempo de contagem (dos materiais de referência, branco e amostras), o rendimento químico e recuperação, e a alíquota de cada amostra analisada (massa ou volume).

A equação para o cálculo da AMD (Currie, 1968) para o sistema de medida utilizado, com confiabilidade de 95 % é dado por:

$$AMD = \frac{4,66 \times \sqrt{Rn * Tc}}{Tc \times 60 \times Ef \times RQ \times Q} \quad (7)$$

Equação 7 – Atividade mínima detectável (AMD)

Onde:

AMD é a atividade mínima detectável, em Bq.kg⁻¹;

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

Rn é a contagem de um branco do processo, em cpm;

Tc é o tempo de medida, em min;

60 é o fator de multiplicação para a transformação de minutos em segundos;

Ef é a eficiência de contagem, em cps.dps⁻¹;

RQ é o rendimento químico da amostra, adimensional;

Q é a quantidade de amostra analisada, em kg;

O estudo das variáveis - massa e tempo – foi realizado pelo cálculo dos valores de AMD considerando-se como base os valores dos materiais de referências. A AMD, como se espera pela equação, diminui conforme o aumento da massa do analito. Testou-se variar as alíquotas utilizadas de 0,5 g, 1,0 g e 2,0 g e o tempo de contagem de 200 min ou 300 min (TAB. 8, 9 e 10).

Os valores das atividades dos materiais de referência são similares aos encontrados em bibliografia para sedimentos da mesma área de estudo ou adjacente (Saito et al., 2001b, Sanders et al., 2006, Verguería et al., 2002, Wanderley et al., 2014, Wilken et al., 1986), o que permite a utilização dos valores dessas variáveis (massa e tempo) calculadas para as amostras sedimentares desse trabalho.

TABELA 8 – Avaliação das atividades mínimas detectáveis (AMD) para as análise do ^{226}Ra , alterando-se as variáveis massa e tempo de contagem, tendo como base de comparação os valores dos materiais de referência, IAEA-315 (13,0-14,6 Bq.kg⁻¹) e IAEA-385 (21,6-22,4 Bq.kg⁻¹).

Tempo (min)	AMD ^{226}Ra (Bq.kg ⁻¹) para 0,5 g	AMD ^{226}Ra (Bq.kg ⁻¹) para 1,0 g	AMD ^{226}Ra (Bq.kg ⁻¹) para 2,0 g
200	41 ± 15	20 ± 7	10 ± 4
300	33 ± 12	17 ± 6	8 ± 3

TABELA 9 – Avaliação das atividades mínimas detectáveis (AMD) para as análise do ^{228}Ra , alterando-se as variáveis massa e tempo de contagem, tendo como base de comparação os valores dos materiais de referência, IAEA-315 (25,3-28,0 Bq.kg⁻¹) e IAEA-385 (31,3-32,5 Bq.kg⁻¹).

Tempo (min)	AMD ^{228}Ra (Bq.kg ⁻¹) para 0,5 g	AMD ^{228}Ra (Bq.kg ⁻¹) para 1,0 g	AMD ^{228}Ra (Bq.kg ⁻¹) para 2,0 g
200	50 ± 11	25 ± 5	13 ± 3
300	41 ± 9	21 ± 4	10 ± 2

TABELA 10 – Avaliação das atividades mínimas detectáveis (AMD) para as análise do ^{210}Pb , alterando-se as variáveis massa e tempo de contagem, tendo como base de comparação os valores dos materiais de referência, IAEA-315 (26,0-33,7 Bq.kg⁻¹) e IAEA-385 (31,2-35,3 Bq.kg⁻¹).

Tempo (min)	AMD ^{210}Pb (Bq.kg ⁻¹) para 0,5 g	AMD ^{210}Pb (Bq.kg ⁻¹) para 1,0 g	AMD ^{210}Pb (Bq.kg ⁻¹) para 2,0 g
200	54 ± 12	27 ± 6	14 ± 3
300	44 ± 10	22 ± 5	11 ± 2

Por fim, foram escolhidas as variáveis que diminuiriam a possibilidade dos resultados das análises dos materiais de referência e das amostras ambientais serem menores que a AMD, ou seja, variáveis que permitiriam a melhor detecção da concentração de atividade dos radionuclídeos de interesse. Foram escolhidas as variáveis cuja AMD fosse pelo menos duas vezes inferior ao menor valor do material de referência. As variáveis definidas foram tempo de 300 min e massa de sedimento por amostra de 2,0 g.

Apesar do estudo anterior realizado, cada amostra em estudo neste trabalho teve seu valor de AMD calculado individualmente, uma vez que a AMD varia em função da quantidade exata e do tipo da amostra ensaiada.

4.11. *Outliers*

Erros grosseiros, aparentemente muito diferente da média dos demais valores em replicata, podem ocorrer esporadicamente e são classificados como *outliers*. A decisão pela exclusão de um dado tem sempre que ser bem analisada e feita com muita cautela (Skoog et al., 1996). Tal procedimento, contudo, pode ser fundamental para impedir erros como aumento do desvio padrão e deslocamento da média. A análise de *outliers*, neste trabalho, foi realizada entre todos os valores de atividades obtidos de uma mesma população.

O teste estatístico, teste-Q, é válido para análise de dados com pequeno número amostral e foi utilizado para uma prévia análise dos possíveis *outliers*. A fórmula é expressa a seguir:

$$Q_{\text{exp}} = \frac{|x_n - x_{n-1}|}{|x_n - x_1|} > Q_{\text{crit}} \text{ rejeita-se } x_n \quad (8)$$

Equação 8 - Q crítico para teste-Q

Onde:

x_n é o valor suspeito;

x_{n-1} é o valor mais próximo a ele;

x_1 o valor mais distante.

Se o Q_{exp} resultar num valor menor que o Q_{crit} , rejeita-se o valor suspeito (Skoog et al., 1996).

O valor Q_{crit} foi definido para nível de confiança de 95 % (Skoog et al., 1996) de acordo com a TAB. 11 a seguir:

TABELA 11 - Valores críticos (Q_{crit}) tabelados para aceitação do resultado do teste-Q, com 95 % de confiança. N: número amostral. Skoog et al. (1996).

N	Q_{crit} para teste-Q (95 % confiança)
3	0,970
4	0,829
5	0,710
6	0,625
7	0,568
8	0,526
9	0,493

4.12. Propagação das incertezas

A incerteza de um resultado de uma medição geralmente consiste de vários componentes que podem ser agrupados em duas categorias de acordo com o método utilizado para estimar seu valor numérico: Tipo A – aqueles que são avaliados por métodos estatísticos – desvio padrão experimental; Tipo B – aqueles que são avaliados por outros meios (JCGM, 2008).

Os erros randômicos geram o efeito acumulado de incertezas indeterminadas individuais. Medidas em replicata tendem a flutuar randomicamente ao redor da média (JCGM, 2008).

Todos os valores finais das concentrações de atividade dos radionuclídeos em estudo foram resultados das médias aritméticas das suas respectivas triplicatas. Seus respectivos erros foram avaliados estatisticamente pelo cálculo das incertezas propagadas (APÊNDICE A – Estimativas das incertezas).

4.13. Parâmetros de validação

A metodologia de separação sequencial do ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb com a posterior contagem das amostras no detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo é avaliada pela análise de amostras de intercomparação do Programa Nacional de Intercomparação do Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear (PNI-IRD/CNEN-RJ). Esta análise é realizada pelo LRA e averiguada em testes realizados quadrimensalmente. Todos os resultados obtidos pelo LRA satisfizeram os valores esperados (LRA, 2016).

4.14. Material de referência

Para validação dos resultados analíticos, um material de referência e um material de referência certificado da IAEA foram utilizados neste trabalho. O primeiro, material de referência, foi o IAEA-315 – *Radionuclides in Marine Sediment*, de sedimentos marinhos, com data para correção do decaimento de 01/01/1993 (IAEA, 2000). O segundo, material de referência certificado, foi o IAEA-385 – *Natural and Artificial Radionuclides in Sediment from the Irish Sea*, de sedimentos do Mar da Irlanda, com data de correção do decaimento de 01/01/1996 (IAEA, 2003b). Ambos são sedimentos marinhos assim como as amostras de interesse deste estudo. O certificado do padrão IAEA-315 e IAEA-385 apresentam valores de concentração dos isótopos de dentro do intervalo de confiança de 95 % (IAEA, 2000; IAEA, 2003b) (TAB. 12).

Inicialmente, foi realizado um estudo da massa ideal de sedimento para abertura. Foram consideradas diferentes massas de sedimento, aproximadas de 0,5 g, 1,0 g e 2,0 g. Os LIDs obtidos por diferentes massas de sedimento foram o ponto crítico para a escolha da massa ideal de abertura, consideraram-se como base, para este estudo, os valores recomendados ou certificados dos materiais de referência. Por fim, foi escolhido o tempo de 300 min e massa de sedimento por amostra de 2,0 g (item 4.10).

Os resultados das análises do material de referência IAEA-315 e do material de referência certificado IAEA-385 realizados no LRA são descritos na TAB. 12.

TABELA 12 - Concentrações de atividade do ^{226}Ra , do ^{228}Ra e do ^{210}Pb do material de referência (MR) - IAEA-315 - e do material de referência certificado (MRC) - IAEA-385 - descritas nas referências e obtidas após determinação em laboratório (LRA). N: número amostral; CV: coeficiente de variação; ER: erro relativo. Valores com intervalo de confiança de 95 %

		N	^{226}Ra (Bq.kg ⁻¹)	CV (%)	ER (%)	^{228}Ra (Bq.kg ⁻¹)	CV (%)	ER (%)	^{210}Pb (Bq.kg ⁻¹)	CV (%)	ER (%)
MR IAEA-315	IAEA, 2000	-	13,8 (13,0-14,6)	-	-	26,7 (25,3-28,0)		-	30,1 (26,0-33,7)	-	-
	LRA	8	12 (10-14)	10	12	27 (23-31)	7	1	30 (8-52)	37	14
MRC IAEA-385	IAEA, 2003b	-	21,9 (21,6-22,4)	-	-	32,0 (31,3-32,5)		-	32,9 (31,2-35,3)		-
	LRA	9	24 (18-30)	13	9	31 (19-43)	19	4	26 (14-38)	22	18

O rendimento químico percentual obtido nas amostras do material de referência IAEA-315 que sofreram o mesmo processo de separação radioquímica foi de $0,98 \pm 0,02$ para o precipitado de Ba(Ra)SO₄, e $0,71 \pm 0,11$ para o precipitado de PbCrO₄. Já para o material de referência certificado IAEA-385, o valor de rendimento químico foi de $0,98 \pm 0,02$ para Ba(Ra)SO₄, e de $0,71 \pm 0,10$ para o PbCrO₄. Algumas amostras tiveram os dados de rendimento químico aumentados para o precipitado de Ba(Ra)SO₄ por causa de uma formação gelatinosa, conglomerados, de baixa dissolução nas primeiras etapas do processo, e foram descartadas.

4.14.1. Precisão

O erro randômico pode ser quantificado pela precisão. A precisão descreve a reprodutibilidade das medidas valendo-se de medidas em replicata sob as mesmas condições de medição. A precisão pode ser determinada pelo desvio padrão amostral (s) (Inmetro, 2010):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (9)$$

Equação 9 - Desvio padrão amostral (S)

Onde:

x_i é o i-ésimo valor dos dados obtidos;

\bar{x} é a média aritmética dos dados;

N é o número total de dados.

A precisão, também, é verificada pelo coeficiente de variação (CV, em %) (Inmetro, 2010):

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (10)$$

Equação 10 - Coeficiente de variação em % (CV)

Onde:

s é o desvio padrão calculado anteriormente (25);

\bar{x} é a média dos dados.

Os valores de CV dos materiais de referência são apresentados na TAB. 12.

Os valores de CV médios (ou precisão) encontrados dentre todas as amostras de sedimentos marinhos analisadas foram: $14 \pm 11\%$ (variando de 1 % a 45 %) para o ^{226}Ra , $21 \pm 13\%$ (variando de 5 % a 53 %) para o ^{228}Ra , e $9 \pm 7\%$ (variando de 1 % a 30 %) para o ^{210}Pb .

4.14.2. Exatidão

O erro sistemático faz os valores se distanciarem do valor exato tanto para cima do valor correto quanto para baixo e é representado pelo termo exatidão. Para a determinação da exatidão faz-se necessário o uso de um valor conhecido (certificado), que é expresso em termos do erro absoluto ou relativo. A forma de avaliar a exatidão do método neste trabalho foi por meio do cálculo do erro relativo (ER) (Inmetro, 2010).

$$ER = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100\% \quad (11)$$

Equação 11 - Erro relativo em % (ER)

Onde:

x_i é o valor encontrado;

x_t é o valor real.

Os ER calculados para o material de referência IAEA-315 e o material de referência certificado IAEA-385 estão descritos na TAB. 12.

Desta forma, os valores de exatidão ficaram no intervalo entre 1 % e 18 %. Alguns valores altos podem ter como fonte de erro: erro do instrumento por imperfeição das medidas e instabilidade; erro do método por comportamento químico e físico não ideal; e erros do instrumentador. A correção poderia ser feita por um valor adicionado algebricamente ao resultado bruto para compensar o erro sistemático.

Segundo o Inmetro (2010), valores de z-score, além de outros, avaliam o desempenho do laboratório:

$$z = \frac{x_i - x_t}{s_i} \quad (12)$$

Equação 12 - z-score (z)

Os dados encontrados neste trabalho, em módulo, não ultrapassaram o valor de 1,4, sendo que são considerados resultados satisfatórios pelo Inmetro (2010) valores menores ou iguais a 2.

4.15. Determinação das taxas de sedimentação e datação

Os dois métodos mais usados de datação de sedimentos por ^{210}Pb têm como pressuposto que o fluxo atmosférico do ^{210}Pb , $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, seja constante em uma localização particular. Ambos foram utilizados neste trabalho e se utilizam da equação geral de decaimento para o cálculo da idade do sedimento pelo Pb_{ns} :

$$C = C_0 e^{-\lambda t} \quad (13)$$

Equação 13 - Decaimento de um elemento radioativo

Onde:

C é a concentração do elemento radioativo medido no tempo (t);

C_0 é a concentração inicial do elemento radioativo no momento de deposição (t = 0);

λ é a constante de decaimento do elemento radioativo;

t é o tempo.

Esses métodos diferem com relação a algumas suposições básicas.

O método classificado como CIC (*Constant Initial Concentration*) supõe que, na escala de tempo e espaço estudada, a concentração inicial de ^{210}Pb no sedimento é constante e que as velocidades de sedimentação são constantes durante o período em que

se pode medir o $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$. Portanto, por vezes ocorre a necessidade de correções para o efeito de compactação do sedimento (Robbins e Edgington, 1975; Appleby et al., 1979; Shukla e Joshi, 1989; Appleby e Oldfield, 1992; Swarzenski et al., 2006).

$$t_n = \ln \left[\frac{{}^{210}\text{Pb}_{\text{ns}0}}{{}^{210}\text{Pb}_{\text{ns}n}} \right] / \lambda_{\text{Pb}-210} \quad (14)$$

Equação 14 - Idade (t_n) de diferentes estratos de um testemunho pelo modelo CIC

Onde:

t_n é a idade de uma determinada posição do testemunho pelo modelo CIC;

${}^{210}\text{Pb}_{\text{ns}0}$ e o ${}^{210}\text{Pb}_{\text{ns}n}$ são os ${}^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ em duas posições diferentes no testemunho;

$\lambda_{\text{Pb}-210}$ é a constante de decaimento do ${}^{210}\text{Pb}$.

Sendo a taxa de sedimentação (S) considerada constante ao longo do tempo, então,

$$t = x / S \quad (15)$$

Equação 15 –Idade do sedimento (t) considerando uma taxa de sedimentação constante

Onde:

t é a idade entre duas camadas sedimentares;

x é a distância entre duas camadas sedimentares;

S é a taxa de sedimentação;

E a equação básica a seguir pode ser usada:

$$\ln C = \ln C_0 - \frac{\lambda x}{S} \quad (16)$$

Equação 16 - Decaimento de um radionuclídeo considerando-se taxa de sedimentação constante

Onde:

$\ln C$ é o logaritmo neperiano da concentração de atividade de um elemento radioativo medido no tempo (t);

$\ln C_0$ é o logaritmo neperiano da concentração de atividade inicial de um elemento radioativo no tempo de deposição (t = 0);

λ é a constante de decaimento;

x é a distância entre a camada da superfície e outra camada sedimentar;

S é a taxa de sedimentação.

A taxa de sedimentação estimada pelo $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ via modelo CIC é dada então pela seguinte equação (Appleby e Oldfield, 1978; Shukla e Joshi, 1989):

$$S = \frac{\lambda_{\text{Pb-210}} \cdot x}{\ln\left(\frac{{}^{210}\text{Pb}_{\text{ns}0}}{{}^{210}\text{Pb}_{\text{ns}n}}\right)} \quad (17)$$

Equação 17 - Taxa de sedimentação (S) via modelo CIC

Onde:

S é a taxa de sedimentação, em $\text{cm}\cdot\text{ano}^{-1}$;

$^{210}\text{Pb}_{\text{ns}n}$ é a concentração de atividade do Pb_{ns} em um dado estrato do testemunho;

$^{210}\text{Pb}_{\text{ns}0}$ é a concentração de atividade do Pb_{ns} na superfície;

$\lambda_{\text{Pb-210}}$ é a constante de decaimento do ^{210}Pb ($0,031076 \text{ ano}^{-1}$);

x é a distância entre o topo e o estrato medido, em cm.

A partir do ajuste linear dos dados no gráfico de ln da concentração do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ pela profundidade obtém-se o coeficiente angular da reta (inclinação) (α), com o qual se pode calcular a taxa de sedimentação:

$$S = -\lambda / \alpha \quad (18)$$

Equação 18 - Taxa de sedimentação (S) pelo coeficiente angular da reta ajustada

Onde:

S é a taxa de sedimentação;

λ é a constante de decaimento do elemento radioativo;

α é o coeficiente angular da reta do ajuste linear do gráfico de ln da concentração do elemento radioativo.

O segundo método, CRS (*Constant Rate of Supply*), tem como premissa que o fluxo do suprimento do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ para o sedimento seja constante com o tempo para uma localização particular e que sua transferência seja eficaz da água ao sedimento superficial. Contudo, o modelo prevê que a taxa de sedimentação não seja constante ao longo de todo o testemunho. Assim, qualquer variação na velocidade de sedimentação e o efeito de compactação podem ser corrigidos (Shukla e Joshi, 1989).

Deduzindo a equação básica (2), tem-se:

$$t = \ln \left[\frac{A_{\infty}}{A_x} \right] / \lambda \quad (19)$$

Equação 19 – Tempo (t) calculado pela integral das atividades, modelo CRS

Onde:

A_{∞} é a atividade integrada da superfície (A_0) até A_{∞} ;

A_x é a atividade integrada até a secção em questão;

λ é a constante de decaimento.

Quando a taxa de sedimentação é constante, os dois métodos devem alcançar resultados idênticos. A escolha do melhor modelo deve levar em conta o conhecimento do grau de modificação antropogênica da região, que influenciaria na velocidade e na sedimentação. Ou seja, se a região estudada sofrer grandes interferências antropogênicas, sua velocidade de sedimentação deve ser considerada variável, o que tornaria o modelo CRS mais adequado para a datação dos sedimentos (Shukla e Joshi, 1989; Appleby e Oldfield, 1992).

A melhor explicação para a discrepância entre as taxas de sedimentação mais rápidas baseadas no ^{210}Pb e as mais lentas baseadas no ^{226}Ra é que os primeiros centímetros da coluna sedimentar são sujeitos a contínuos processos de mistura por ação de organismos. Isto pode gerar uma taxa de sedimentação aparentemente rápida para os núclídeos com menor tempo de meia-vida como o ^{210}Pb (22,2 anos) e minimamente afetar os com tempos de meia-vida mais longos como o ^{226}Ra (1.600 anos) (Koide et al., 1976).

Anderson et al. (1988) descreve a atividade do nuclídeo, A, como:

$$A = A_0 e^{-\left[\frac{S - \sqrt{S^2 + 4D\lambda}}{2D} z \right]} \quad (20)$$

Equação 20 - Atividade do nuclídeo (A)

Onde:

A_0 é a atividade na superfície do sedimento;

S é a taxa de sedimentação, em $\text{cm}\cdot\text{ano}^{-1}$;

D é a taxa de mistura, em $\text{cm}^2 \text{ano}^{-1}$;

λ é a constante de decaimento para o nuclídeo de interesse, em ano^{-1} ;

z é a profundidade do sedimento, em cm.

Em alguns ambientes costeiros, ambas a sedimentação e a bioturbação devem ser consideradas. Porém, como na maioria dos ambientes marinhos abertos a taxa de sedimentação é suficientemente pequena, este parâmetro pode ser desprezado e então a equação se simplifica (Henderson e Anderson, 2003):

$$A = A_0 e^{-\left[\sqrt{\left(\frac{\lambda}{D} \right)} z \right]} \quad (21)$$

Equação 21 - Atividade simplificada (A) do nuclídeo

Onde:

A_0 é a atividade na superfície do sedimento;

λ é a constante de decaimento para o nuclídeo de interesse, em ano^{-1} ;

D é a taxa de mistura, em $\text{cm}^2 \text{ano}^{-1}$;

z é a profundidade do sedimento, em cm.

4.16. Determinação da taxa de mistura

A taxa de mistura, D, varia intensamente dependendo do ambiente. Estudos verificaram D variando de $0,02 \text{ cm}^2 \text{ano}^{-1}$ a $370 \text{ cm}^2 \text{ano}^{-1}$. Diversas variáveis ambientais parecem ter sido responsáveis pela grande variação dos valores de taxa de mistura (Henderson e Anderson, 2003).

Boudreau (1994) sugeriu uma forte relação entre taxa de mistura e taxa de sedimentação:

$$D = 15,7 \times S^{0,69} \quad (22)$$

Equação 22 - Taxa de mistura (D) pela taxa de sedimentação

Onde:

D é a taxa de mistura, em $\text{cm}^2 \text{ano}^{-1}$;

S é a taxa de sedimentação, em cm.ano^{-1} .

Outros estudos demonstraram a relação entre D e a profundidade da água (Soetaert et al., 1996; Henderson et al., 1999):

$$D = 6,33 \text{prof}^{-1,65} \quad (23)$$

Equação 23 - Taxa de mistura (D) pela profundidade

Onde:

D é a taxa de mistura, em $\text{cm}^2 \text{ano}^{-1}$;

prof é a profundidade, em m.

Apesar destas duas relações explicarem alguma variabilidade em D, outros fatores ambientais também são importantes, incluindo, por exemplo, o tamanho dos grãos de sedimento (Wheatcroft, 1992) e fluxo de carbono orgânico (Trauth et al., 1997).

4.17. Determinação da granulometria

A análise granulométrica é um importante instrumento para verificação da hidrodinâmica de um local. Sua correlação com a concentração de metais, por exemplo, pode explicar possíveis variações desses elementos no meio ambiente (Herut e Sandler, 2006).

A granulometria dos sedimentos foi realizada pelo IOUSP, onde se separou argila ($< 2 \mu\text{m}$), silte ($2 \mu\text{m}$ a $63 \mu\text{m}$) e areia fina-média ($63 \mu\text{m}$ a $500 \mu\text{m}$) para os diferentes intervalos de profundidade dos quatro testemunhos.

4.18. Determinação das concentrações de metais

Metais são importantes auxiliares na identificação de processos ambientais e foram, neste trabalho, correlacionados às concentrações dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb . Foram aqui abordados os metais bário (Ba), vanádio (V) e estrôncio (Sr).

As análises dos metais das amostras sedimentares foram realizadas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-OS) pelo Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LAQIMAR) do IOUSP, com supervisão do Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Granulometria

Nas FIG. 40, 41, 42 e 43 são apresentadas em forma de gráfico as porcentagens de argila, silte e areia para cada testemunho estudado, NAP-62, NAP-63, NAP-67 e NAP-68, respectivamente. Os valores numéricos utilizados no gráfico encontram-se nas TAB. 53, 54 55 e 56 no **APÊNDICE B – Dados de granulometria**.

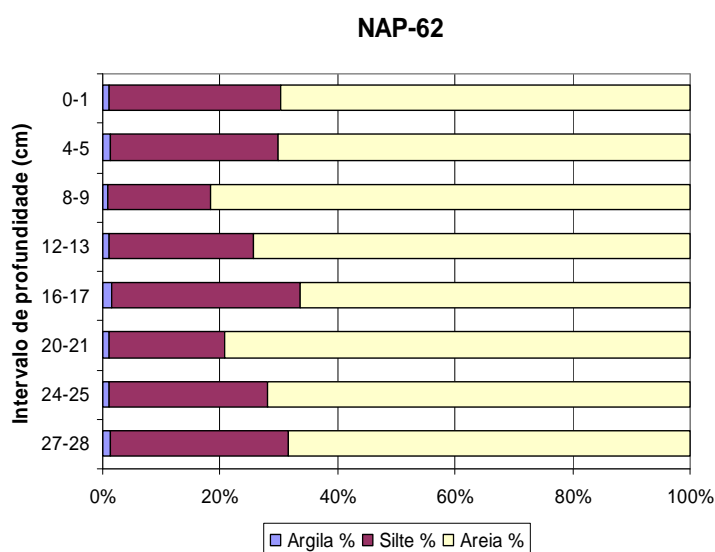


FIGURA 40 - Granulometria (fração argila, silte e areia) para cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-62

Assim como vistos por Goya (2011) em testemunho do mesmo local, os sedimentos do NAP-62 (FIG. 40) foram predominantemente arenosos (média de 73 %) em toda sua extensão indicando uma região de grande energia e maior proximidade com a área fonte. Juntos aos dados de carbonato de cálcio (CaCO_3), o testemunho de Goya (2011) correlacionado ao NAP-62 foi classificado como litoclástico (Larsonneur et al., 1982), com predomínio de sedimentação terrígena. Pelo gráfico, dois picos de maior concentração de areia são observados, nos intervalos de profundidades de 8-9 cm (81,60 %) e 20-21 cm (79,10 %), indicando períodos de maior energia. A variação entre a maior porcentagem de areia (81,60 % na profundidade 8-9 cm) para a menor (66,30 % na profundidade 16-17 cm) encontrada foi de 15,3 %.

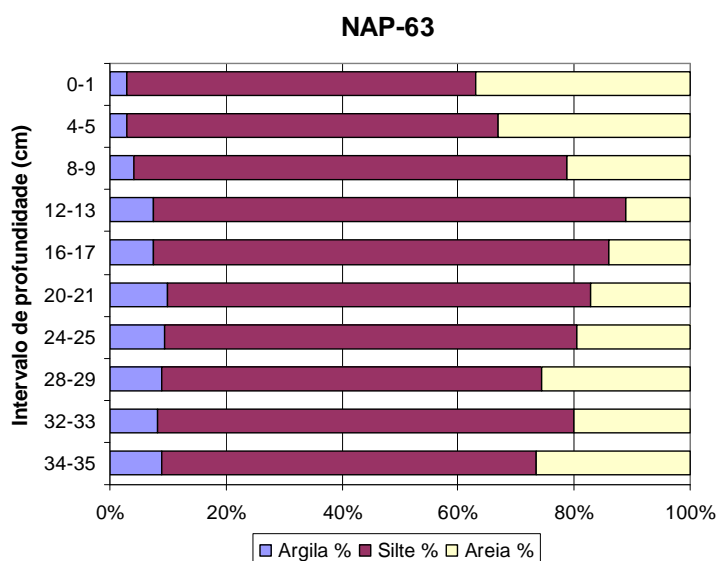


FIGURA 41 - Granulometria (fração argila, silte e areia) para cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-63

No testemunho NAP-63 (FIG. 41), o domínio foi de silte com uma média no perfil de 70 %, indicando uma região de menor energia e mais distante da área fonte quando comparado ao NAP-62. Goya (2011) também estudou um testemunho nas proximidades do testemunho NAP-63 e verificou igualmente predominância de conteúdo lamoso no perfil sedimentar. Este autor encontrou baixos teores de carbonatos nos sedimentos, os denominando de litoclásticos (Larsonneur et al., 1982). A variação entre a maior porcentagem de areia (36,9 % na profundidade 0-1 cm) para a menor (11,2 % na profundidade 12-13 cm) encontrada foi de 25,7 %.

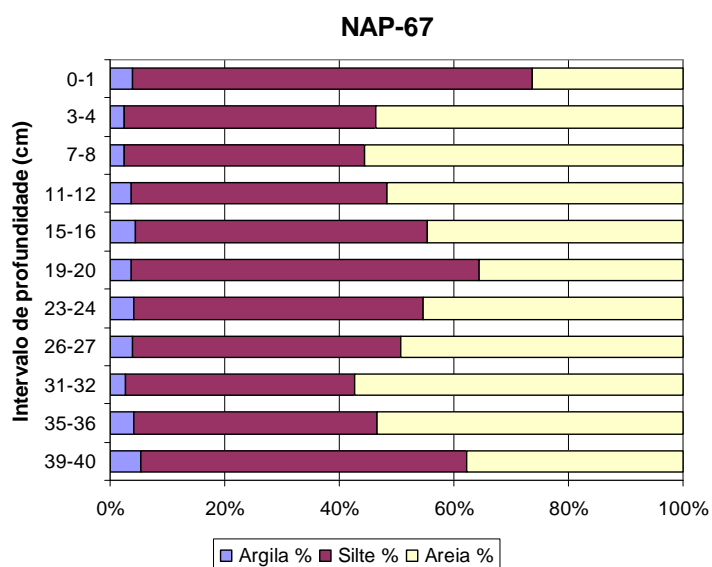


FIGURA 42 - Granulometria (fração argila, silte e areia) para cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-67

O testemunho NAP-67 (FIG. 42) apresentou intercalação entre predominância de silte e areia ficando com média de 50 % e 46 %, respectivamente. Igualmente ao NAP-62, ocorrem dois picos de maior concentração de areia, sendo eles, neste caso, no intervalo de profundidade 7-8 cm e 31-32 cm.

Goya (2011) também estudou um testemunho nas proximidades do testemunho NAP-67 e verificou predominância de conteúdo lamoso no perfil sedimentar. Este autor encontrou teores mais altos de CaCO_3 quando comparado aos testemunhos NAP-62 e NAP-63. Estes valores foram transicionais para as classificações do sedimento entre litoclásticos e litobioclásticos (Larsonneur et al., 1982), ou seja, há neste ponto uma variação entre a importância da sedimentação terrígena e biogênica. Esta análise é corroborada com o estudo de Larsonneur et al. (1982) que verificou que o teor de carbonato biodetrítico apesar de ser bastante variado, tende a crescer em direção a plataforma externa.

A variação entre a maior porcentagem de areia (57,4 % na profundidade 31-32 cm) para a menor (26,3 % na profundidade 0-1 cm) encontrada foi de 31,1 %.

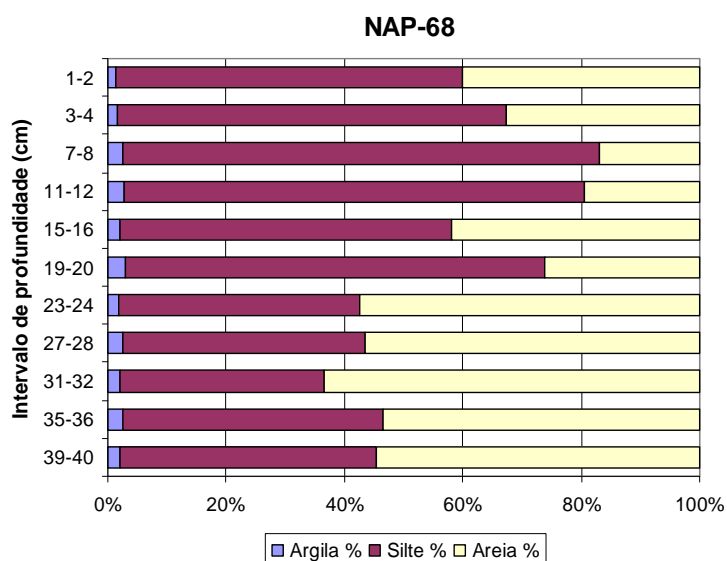


FIGURA 43 - Granulometria (fração argila, silte e areia) para cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-68

O testemunho NAP-68 (FIG. 43) apresentou do topo até a profundidade de 20 cm predominância de silte e abaixo de 20 cm predominância de areia, revelando uma variação temporal na energia hidrodinâmica da região, anteriormente mais energético e mais recentemente menos energético.

A variação entre a maior porcentagem de areia (63,01 % na profundidade 31-32 cm) para a menor (16,82 % na profundidade 7-8 cm) encontrada foi de 46,19 %. Dentre todas as variações calculadas na porcentagem de areia dos testemunhos aqui estudados, a do NAP-68 foi a maior variação encontrada (46,19 %), revelando o local de maior instabilidade hidrodinâmica dentre as quatro estações oceanográficas.

Como é de se esperar, o NAP-62 apresenta maior porcentagem de areia quando comparado aos demais testemunhos em vista da maior proximidade com a costa e conseqüentemente com a área fonte de sedimentos.

5.2. Concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras sedimentares

Primeiramente, foi verificado que para a obtenção de valores de AMD confiavelmente menores que valores das concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb obtidos dos sedimentos marinhos, foram fundamentais as análises serem realizadas em um tempo de contagem mínimo de 300 min e a quantidade de amostra mínima da matriz de 2 g.

Para impedir grandes variações nos resultados das concentrações das amostras e diminuir os valores dos brancos do processo foi fundamental uma exigente descontaminação de todas as vidrarias utilizadas durante o processo radioquímico.

As médias aritméticas das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ determinados no testemunho NAP-62 para cada intervalo de profundidade, e os valores do número amostral (n), ou número de replicatas são apresentados na TAB. 57 (**APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos**). Os valores dos erros escolhidos para a concentração dos radionuclídeos em os testemunhos foram os resultados dos desvios padrão das replicatas, considerando que os valores das incertezas propagadas foram consideravelmente menores que os desvios padrão.

O rendimento químico percentual obtido nas amostras do testemunho NAP-62 para $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ foi de $0,96 \pm 0,04$, e para o PbCrO_4 , de $0,65 \pm 0,11$. Os valores de AMD variaram para o ^{226}Ra de 4 Bq.kg^{-1} a 7 Bq.kg^{-1} , para o ^{228}Ra de 7 Bq.kg^{-1} a 14 Bq.kg^{-1} e para o ^{210}Pb de 12 Bq.kg^{-1} a 27 Bq.kg^{-1} .

A partir da TAB. 57 (**APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos**), foram gerados gráficos com os dados das concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra (FIG. 44) ao longo do perfil sedimentar NAP-62, com suas respectivas barras de erros. Para uma melhor comparação entre os testemunhos, uma vez que cada um tem um comprimento de recuperação diferente, foram escolhidas as profundidades de 45 cm para a construção de todos os gráficos do trabalho.



FIGURA 44 – Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra e ^{228}Ra , ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-62, com os respectivos desvios padrão

As análises dos dados por Anova foram realizados e permitiram a delimitação com maior confiabilidade estatística das regiões dos testemunhos onde ocorriam o equilíbrio radioativo do ^{210}Pb com o ^{226}Ra e permitiu verificar se os valores de ^{226}Ra e ^{228}Ra poderiam ser considerados constantes ou não.

Assim, para verificar se os resultados de ^{226}Ra e ^{228}Ra apresentam diferenças significativas entre si, foi realizada a análise de variâncias, Anova utilizando-se do software Statistica 7. A Anova usada foi de fator único, com nível de significância de 0,05 para avaliação dos valores críticos para a estatística F. A hipótese nula foi de que não havia diferença nos valores de concentrações de ^{226}Ra entre as profundidades (TAB. 13), e nos valores de concentrações de ^{228}Ra entre as profundidades (TAB. 14), ou entre os valores de ^{226}Ra e ^{228}Ra (TAB. 15). A hipótese alternativa foi de que havia diferença em pelo menos dois dos resultados (Bingham e Fry, 2010).

Outra maneira de avaliar a significância da estatística F é analisando o valor-P (Bingham e Fry, 2010). O valor-P é a probabilidade da hipótese nula ser verdadeira. Se o valor-P for menor que nível de significância escolhido (0,05), rejeita-se H_0 . Assim, se o valor-P for maior que o nível de significância, não se pode rejeitar H_0 , ou seja, não há evidências de diferenças significativas entre os tratamentos (profundidades) ao nível de

significância escolhido. MQ é a média quadrática (entre e dentro das amostras) e gl, o grau de liberdade.

TABELA 13 - Análise de variância para ^{226}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-62, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA – valores de Ra-226 do NAP-62					
<i>Fonte da variação</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	7	40,59756	1,048899	0,437372	2,657197
Dentro dos grupos	16	38,70494			
Total	23				

TABELA 14 - Análise de variância para ^{228}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-62, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA – valores de Ra-228 do NAP-62					
<i>Fonte da variação</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	7	42,126	2,121184	0,100921	2,657197
Dentro dos grupos	16	19,860			
Total	23				

TABELA 15 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-62, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA – valores das médias de Ra-226 vs Ra-228 do NAP-62					
<i>Fonte da variação</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1	48,18677	3,495021	0,082614	4,60011
Dentro dos grupos	14	13,78726			
Total	15				

A análise dos dados de ^{226}Ra ao longo do perfil (TAB. 13), de ^{228}Ra ao longo do perfil (TAB. 14) e das médias de ^{226}Ra vs ^{228}Ra (TAB. 15) geraram valores de F abaixo do $F_{\text{crítico}}$, quando não se pode rejeitar que as concentrações sejam iguais.

Observa-se, então, que as concentrações de atividade do ^{226}Ra e do ^{228}Ra no NAP-62 tiveram um comportamento aproximadamente constante ao longo do perfil e, entre si, apresentaram valores semelhantes. A semelhança de valores entre os dois isótopos contribui com a ideia de que os dois mantiveram o mesmo comportamento físico-químico apesar de virem de pais diferentes e que os pais radioativos, ^{238}U e ^{232}Th estão em concentrações aproximadas entre si naquela região.

A partir da TAB. 57 (APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos), foram gerados gráficos com os dados das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra ,

^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (FIG. 45) ao longo do perfil sedimentar NAP-62, com suas respectivas barras de erros.

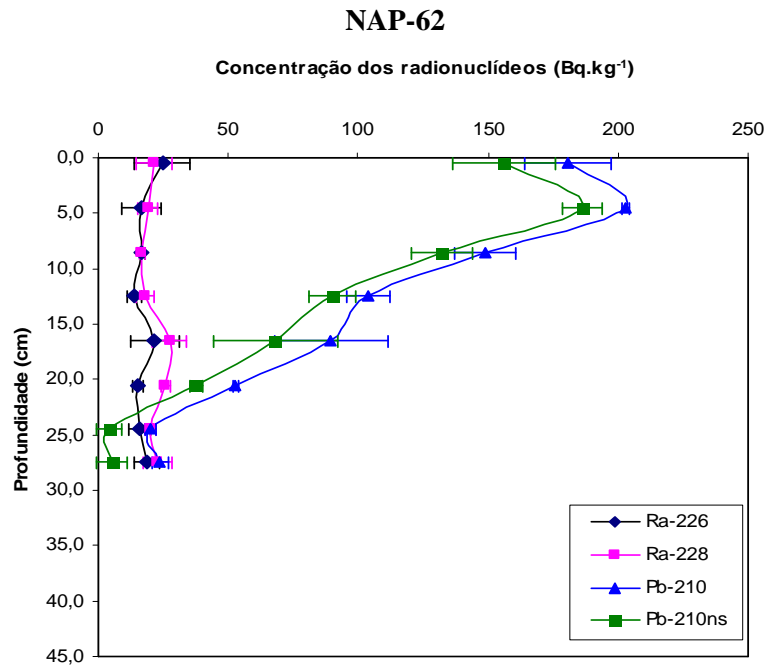


FIGURA 45 – Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-62, com os respectivos desvios padrão

Novamente, foram verificados se os resultados, ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, apresentavam diferenças significativas pela análise de variâncias, Anova fator único, seguindo os mesmos critérios anteriormente estipulados (TAB.16 e 17). Contudo, sabendo-se que o ^{210}Pb tem um comportamento de decréscimo exponencial nas primeiras camadas do perfil, o intuito foi verificar a partir de qual profundidade não poderíamos mais verificar tais diferenças, e desta forma verificar depois de que ponto o ^{210}Pb estaria em equilíbrio radioativo com o ^{226}Ra .

TABELA 16 – Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-62, para profundidade maior que 24 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA – valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no NAP-62 para profundidade > 24 cm					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1	15,37996	1,751899	0,277463	10,12796
Dentro dos grupos	3	8,779022			
Total	4				

TABELA 17 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-62, para profundidade maior que 24 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no NAP-62 para profundidade > 24 cm					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1	0,002691	0,000153	0,9909	10,12796
Dentro dos grupos	3	17,55902			
Total	4				

A FIG. 45 contém tanto os dados do ^{226}Ra e ^{228}Ra quanto os dados do ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$. É possível verificar que o comportamento dos isótopos de rádio, ^{226}Ra e ^{228}Ra , e do ^{210}Pb no NAP-62 diferem bastante. Como esperado devido a contribuição da deposição atmosférica, é observado um decréscimo abrupto da concentração de ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ nas primeiras camadas do testemunho, mais precisamente até 24 cm de profundidade. Os valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ só revelaram constância nas profundidades maiores que 24 cm conforme o teste de Anova (TAB. 16 e 17). Após essa profundidade, seus valores tornam-se constantes, o ^{210}Pb entra em equilíbrio com o ^{226}Ra e, conseqüentemente, o $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ fica próximo a zero.

No primeiro intervalo de profundidade analisada (0-1 cm) do NAP-62, percebe-se um desvio na curva de decaimento exponencial da concentração de ^{210}Pb (FIG. 45). Este comportamento pode ser mais bem explicado por processos de bioturbação, mais suscetível na superfície, principalmente nos primeiros 5 cm (Wilken et al., 1986). Características de retrabalhamento e bioturbação em testemunhos sedimentares na mesma área foram observados por Mahiques et al. (2011).

O NAP-62 é o testemunho coletado mais próximo a costa e com menor profundidade de coluna d'água (121 m) quando comparado aos demais testemunhos, o que pode indicar a maior suscetibilidade a processos de remobilização em geral. Deve-se levar em consideração que essa mistura nas primeiras camadas, na maioria das vezes, pode limitar a resolução de dados paleoceanográficos (Henderson e Anderson, 2003).

A média aritmética das atividades de concentração do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ das amostras do NAP-63 são apresentados na TAB. 58 no (APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos).

Os valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ tendem a zero conforme o aumento da profundidade do testemunho, ou melhor, conforme o decaimento total do ^{210}Pb vindo da atmosfera. O rendimento químico percentual obtido nas amostras para $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ para o testemunho NAP-63 foi de $0,95 \pm 0,05$, e para o PbCrO_4 , de $0,76 \pm 0,16$. Os valores de AMD do ^{226}Ra

variou de 1 Bq.kg^{-1} a 6 Bq.kg^{-1} , do ^{228}Ra variou de 8 Bq.kg^{-1} a 11 Bq.kg^{-1} e do ^{210}Pb de 10 Bq.kg^{-1} a 20 Bq.kg^{-1}

A partir da TAB. 58 (APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos), foram gerados gráficos com os dados das concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra (FIG. 46) ao longo do perfil sedimentar NAP-63, com suas respectivas barras de erros.

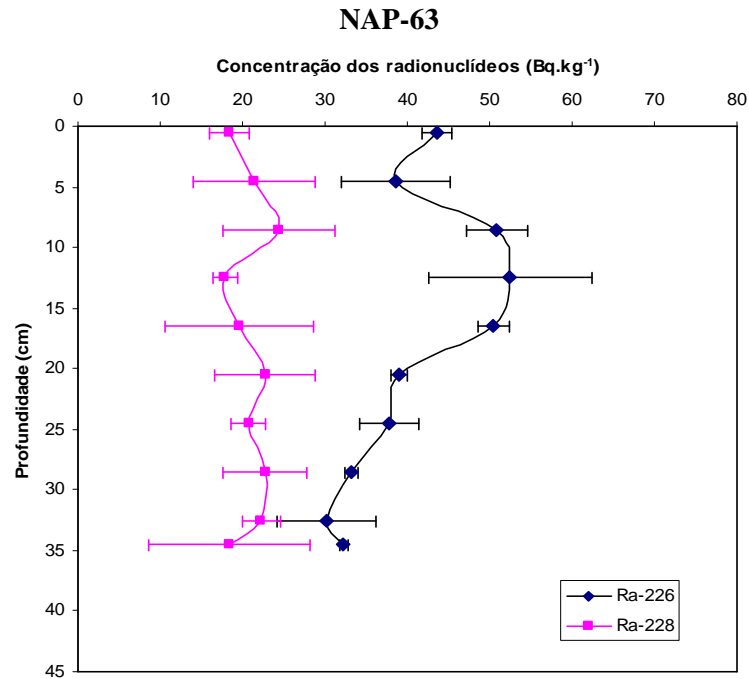


FIGURA 46 - Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra e ^{228}Ra , ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-63, com os respectivos desvios padrão

Para verificar se os resultados de ^{226}Ra ao longo do perfil (TAB. 18), ^{228}Ra ao longo do perfil (TAB. 19), e ^{226}Ra vs ^{228}Ra (TAB. 20) apresentaram diferenças significativas entre si, foi realizada novamente a análise de variâncias, Anova fator único, seguindo os mesmos critérios estipulados para o NAP-62.

TABELA 18 - Análise de variância para ^{226}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-63, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05

ANOVA - valores de Ra-226 do NAP-63					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	9	188,963	7,901093	0,00015	2,494291
Dentro dos grupos	17	23,91606			
Total	26				

TABELA 19 - Análise de variância para ^{228}Ra , no testemunho sedimentar marinho NAP-63, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de Ra-228 do NAP-63					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	9	13,49533	0,378462	0,929722	2,494291
Dentro dos grupos	17	35,65832			
Total	26				

TABELA 20 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-63, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05

ANOVA - valores das médias de Ra-226 vs Ra-228 do NAP-63					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1	1997,453	55,92374	6,32E-07	4,413873
Dentro dos grupos	18	35,71745			
Total	19				

A análise dos dados do NAP-63 de ^{228}Ra ao longo do perfil (TAB. 18) geraram valores de F abaixo do $F_{\text{crítico}}$, quando não se pode rejeitar que um conjunto de valores sejam iguais. Diferentemente, as análises dos dados de ^{226}Ra (TAB. 19) e ^{226}Ra vs ^{228}Ra (TAB. 20) resultaram F maiores que os F-críticos e valor-P menor que o nível de confiança.

Desta forma, observou-se que as concentrações de ^{228}Ra no NAP-63 apresentaram um comportamento aproximadamente constante ao longo do perfil, diferentemente do ^{226}Ra . A comparação entre os valores desses dois radionuclídeos foram bem distintas, ficando o ^{226}Ra com valores maiores que os de ^{228}Ra .

A diferença de valores entre os dois radionuclídeos pode indicar que o elemento radioativo pai do ^{226}Ra , o ^{238}U , esteja em maior concentração naquele ponto que o elemento radioativo pai do ^{228}Ra , o ^{232}Th ; ou que ocorreu a entrada de rádio em excesso no meio, refletindo no mais rápido alcance de equilíbrio por parte do radionuclídeo de menor meia-vida, ^{228}Ra .

Verifica-se também um sutil aumento dos valores de concentração de atividade do ^{226}Ra no NAP-63 entre as profundidades 8-17 cm (FIG. 46). Um aumento de ^{226}Ra nesta profundidade pode sugerir uma maior concentração de material carbonático ou um aporte sedimentar terrígeno mais intenso no respectivo período.

A partir da TAB. 58 (**APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos**), foram gerados gráficos com os dados das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra ,

$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (FIG. 47) ao longo do perfil sedimentar NAP-63, com suas respectivas barras de erros.

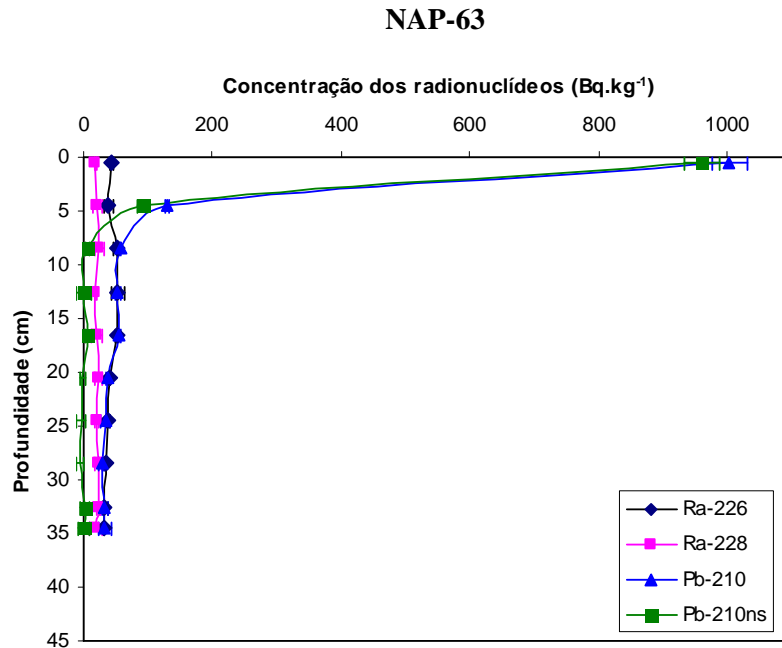


FIGURA 47 - Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-63, com os respectivos desvios padrão

Pela análise de variâncias, Anova fator único, seguindo os mesmos critérios já estipulados foi, novamente, examinado a partir de qual profundidade não se pode mais verificar diferenças nas concentrações de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (TAB. 21 e 22).

TABELA 21 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-63, para profundidade maior que 20 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no NAP-63 para profundidade > 20 cm					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4	28,39637	0,682651	0,621401	3,633089
Dentro dos grupos	9	41,59719			
Total	13				

TABELA 22 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-63, para profundidade maior que 8 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no NAP-63 para profundidade > 8 cm					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	7	122,6263	1,058707	0,431751	2,657197
Dentro dos grupos	16	115,8265			
Total	23				

Verifica-se que o comportamento dos isótopos de rádio de meia-vida longa e do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ diferem bastante no NAP-63. Como esperado em razão da contribuição da deposição atmosférica, observa-se um decréscimo exponencial da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ nas primeiras camadas do testemunho (FIG. 47). Diferentemente do NAP-62, onde se sugeriu um processo de remobilização nas camadas superficiais, os dados do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ do NAP-63 decresceram sem interrupção então revelam o mesmo processo.

Os valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no NAP-63 foram constantes nas profundidades maiores que 20 cm (TAB. 21) e os valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, nas profundidades maiores que 8 cm (TAB. 22), conforme o teste de Anova. Um dos motivos da diferença da profundidade na qual se verifica o equilíbrio radioativo do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ pode ser pela possível presença de rádio em excesso ao longo do perfil, fazendo-se então necessária sua subtração para a verificação do equilíbrio. A profundidade de equilíbrio entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e ^{226}Ra revela o quanto o local apresenta de aporte sedimentar. Neste caso uma profundidade mais rasa de equilíbrio verificada no NAP-63, revela um menor aporte sedimentar quando comparado ao NAP-62.

A média aritmética das atividades de concentração do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ do testemunho NAP-67 são apresentados na TAB. 59 (**APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos**).

O rendimento químico percentual obtido nas amostras do testemunho NAP-67 para $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ foi de $0,98 \pm 0,01$ e para o PbCrO_4 , de $0,79 \pm 0,11$. Os valores de AMD para as amostras deste testemunho ficaram entre 4 Bq.kg^{-1} e 5 Bq.kg^{-1} para o ^{226}Ra , entre 7 Bq.kg^{-1} e 10 Bq.kg^{-1} para o ^{228}Ra e entre 9 Bq.kg^{-1} e 18 Bq.kg^{-1} para o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$.

A partir da TAB. 59 (**APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos**), foram gerados os seguintes gráficos com os dados das concentrações de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (FIG. 48) ao longo do perfil sedimentar NAP-67, com suas respectivas barras de erros.

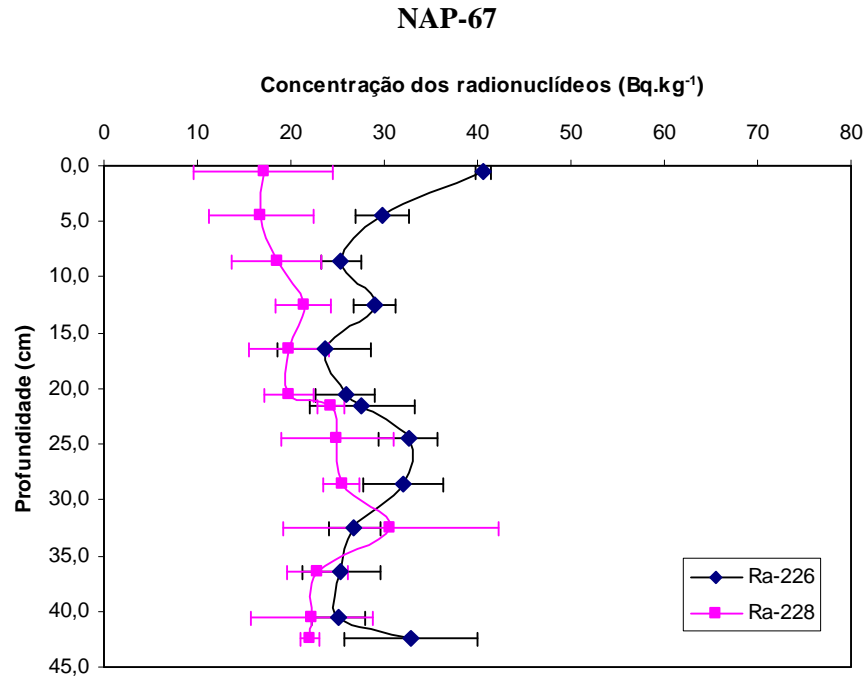


FIGURA 48 – Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra e ^{228}Ra , ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-67, com os respectivos desvios padrão

Para verificar se os resultados de ^{226}Ra e de ^{228}Ra ao longo do perfil NAP-67, e ^{226}Ra vs ^{228}Ra apresentaram diferenças significativas, foi realizada a análise de variância, Anova fator único, seguindo os critérios anteriormente definidos (TAB. 23, 24, 25 e 26).

TABELA 23 - Análise de variância para ^{226}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-67, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05

ANOVA - valores de Ra-226 do NAP-67					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	12	67,29091	4,388443	0,000612	2,117869
Dentro dos grupos	28	15,33366			
Total	40				

TABELA 24 - Análise de variância para ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-67, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de Ra-228 do NAP-67					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	12	44,33051	1,554524	0,165382	2,132303
Dentro dos grupos	27	28,51709			
Total	39				

TABELA 25 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-67, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05

ANOVA - valores de Ra-226 vs Ra-228 do NAP-67					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1	317,6767	17,50257	0,000331	4,259677
Dentro dos grupos	24	18,15029			
Total	25				

Somente em profundidades maiores que 24 cm o valor F da relação ^{228}Ra vs ^{226}Ra alcança valores abaixo do F-crítico, conforme verificado no teste Anova, TAB. 26.

TABELA 26 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-67, para profundidade maior que 24 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA- valores de Ra-226 vs Ra-228 do NAP-67 para profundidade > 24 cm					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1	58,8321	4,80241	0,053206	4,964603
Dentro dos grupos	10	12,25054			
Total	11				

Pode-se observar que as concentrações de ^{228}Ra tiveram um comportamento aproximadamente constante ao longo do perfil. O mesmo comportamento não foi confirmado no ^{226}Ra e nem na relação do ^{228}Ra com o ^{226}Ra , contudo, verificou-se igualdade para profundidades maiores que 24 cm.

Esta semelhança de valores nas profundidades maiores que 24 cm contribui com a ideia de que os dois mantiveram o mesmo comportamento físico-químico apesar de virem de pais diferentes e que os pais radioativos, ^{238}U e ^{232}Th estão em concentrações aproximadas entre si naquela região no decorrer do tempo. Entretanto, o ^{226}Ra apresentou valores ligeiramente maiores no topo. Isto pode ser indício de que o elemento radioativo pai do ^{226}Ra , o ^{238}U , está em maior concentração recentemente naquela área que o elemento radioativo pai do ^{228}Ra , o ^{232}Th , ou que houve uma substancial entrada de rádio em excesso.

A partir da TAB. 59 (**APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos**), foram gerados gráficos com os dados das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (FIG. 49) ao longo do perfil sedimentar NAP-67, com suas respectivas barras de erros.

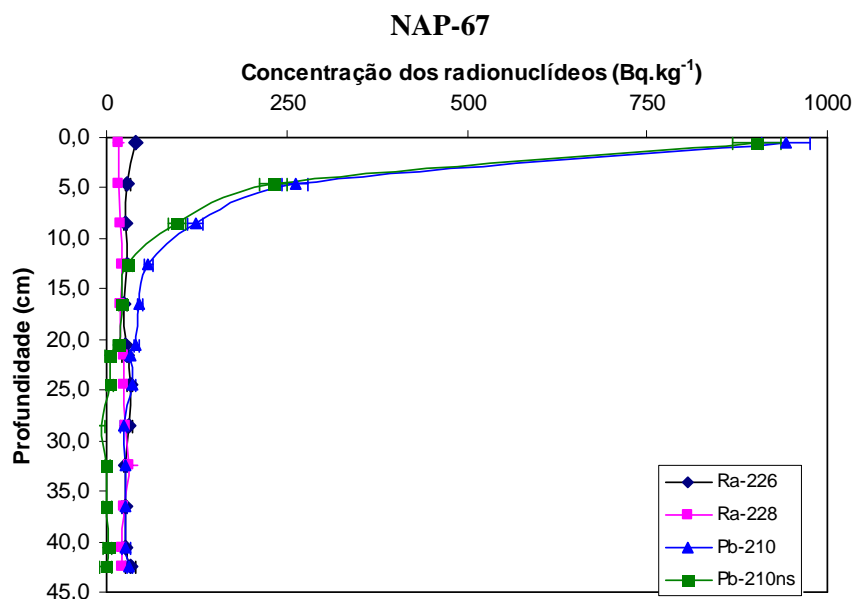


FIGURA 49 - Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²¹⁰Pb_{total} e ²¹⁰Pb_{ns}, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-67, com os respectivos desvios padrão

A análise de variâncias, Anova fator único, seguindo os mesmos critérios anteriormente estipulados auxiliou na determinação da profundidade mínima do NAP-67 onde não se verificam diferenças nas concentrações de ²¹⁰Pb_{total} e ²¹⁰Pb_{ns} (TAB. 27 e 28).

TABELA 27 - Análise de variância para ²¹⁰Pb_{total} no testemunho sedimentar marinho NAP-67, para profundidade maiores que 28 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de ²¹⁰ Pb _{total} no NAP-67 para profundidade > 28 cm					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4	23,58508	1,401369	0,302101	3,47805
Dentro dos grupos	10	16,83002			
Total	14				

TABELA 28 - Análise de variância para ²¹⁰Pb_{ns} no testemunho sedimentar marinho NAP-67, para profundidade maiores que 21 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de ²¹⁰ Pb _{ns} no NAP-67 para profundidade > 21 cm					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	6	52,49333	1,144679	0,387603	2,847726
Dentro dos grupos	14	45,85854			
Total	20				

É possível verificar que o comportamento dos isótopos ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²¹⁰Pb_{total} e do ²¹⁰Pb_{ns} diferem bastante ao longo do perfil NAP-67. Como esperado por causa da contribuição da deposição atmosférica, vê-se um decréscimo exponencial da concentração

de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$. A partir da profundidade de 28 cm (TAB. 27) e 21 cm (TAB. 28), os valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, respectivamente, tornam-se estatisticamente iguais. Isto é reflexo do alcance do equilíbrio do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ com o ^{226}Ra que conseqüentemente leva o $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ próximo ao zero.

Assim como o NAP-63, não foi verificada interrupção na curva exponencial do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, o que leva a crer que não haja processos de remobilização substancial no testemunho NAP-67. Novamente, a profundidade de equilíbrio entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e o ^{226}Ra já indica o quanto o local apresenta de aporte sedimentar. Neste caso uma profundidade mais rasa de equilíbrio que o NAP-62, porém mais longa que o NAP-67, revela um menor aporte sedimentar quando comparado ao primeiro e conseqüentemente o oposto ao segundo.

A média aritmética das atividades de concentração do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ do testemunho NAP-68 são apresentados na TAB. 60 (**APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos**).

O rendimento químico percentual obtido nas amostras para $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ para o testemunho NAP-68 foi de $0,96 \pm 0,04$ e para o PbCrO_4 , de $0,74 \pm 0,10$. Os valores de AMD do ^{226}Ra variaram de 3 Bq.kg^{-1} a 4 Bq.kg^{-1} , do ^{228}Ra variaram de 5 Bq.kg^{-1} a 8 Bq.kg^{-1} e do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ variaram de 9 Bq.kg^{-1} a 13 Bq.kg^{-1} .

A partir da TAB. 60 (**APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos**), foram gerados os seguintes gráficos com os dados das concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra (FIG. 50) ao longo do perfil sedimentar NAP-68, com suas respectivas barras de erros.

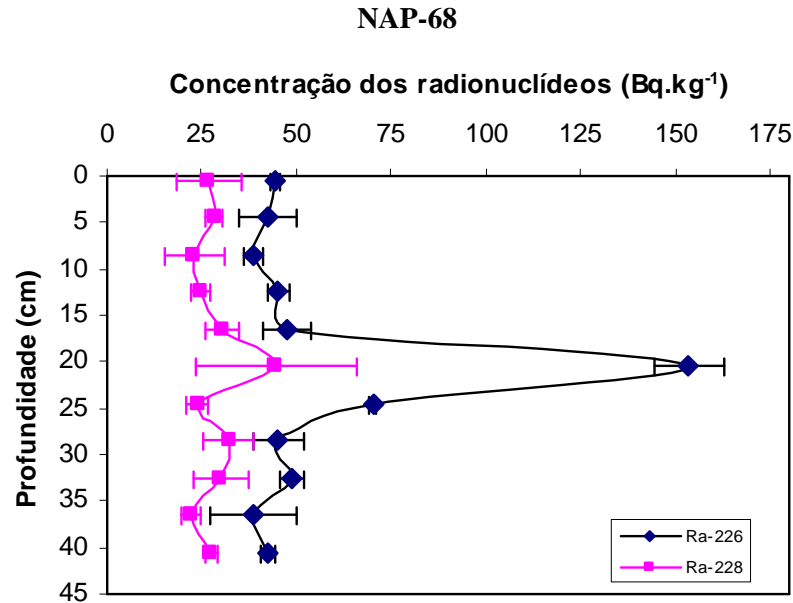


FIGURA 50 - Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-68, com os respectivos desvios padrão

Para verificar se os resultados de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra ao longo do perfil NAP-68, e ²²⁶Ra vs ²²⁸Ra apresentaram diferenças significativas, foi realizada novamente a análise de variâncias, Anova fator único, seguindo os mesmos critérios anteriores (TAB. 29, 30, 31, 32 e 33). Especificamente, nas TAB. 30 e 31 foi estudada a constância dos valores de ²²⁶Ra nas regiões onde não se verificava o pico de ²²⁶Ra, especificamente para as profundidades menores que 20 cm e maiores que 25 cm.

TABELA 29 - Análise de variância para ²²⁶Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, com nível de significância de 0,05. Grau de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05

ANOVA - valores de Ra-226 do NAP-68					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	10	3289,988	100,8345	1,05E-13	2,411702
Dentro dos grupos	18	32,6276			
Total	28				

TABELA 30 - Análise de variância para ^{226}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, para profundidade menor que 20 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de Ra-226 do NAP-68 para profundidade < 20 cm					
<i>Fonte da variação</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	4	31,19293	1,210538	0,370945	3,633089
Dentro dos grupos	9	25,76783			
Total	13				

TABELA 31 - Análise de variância para ^{226}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, para profundidade maior que 25 cm, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de Ra-226 do NAP-68 para profundidade > 25 cm					
<i>Fonte da variação</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3	37,12555	0,963643	0,478228	5,409451
Dentro dos grupos	5	38,52623			
Total	8				

TABELA 32 - Análise de variância para ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de Ra-228 do NAP-68					
<i>Fonte da variação</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	10	113,8489	1,587924	0,185068	2,377934
Dentro dos grupos	19	71,69669			
Total	29				

TABELA 33 - Análise de variância para ^{226}Ra vs ^{228}Ra no testemunho sedimentar marinho NAP-68, com nível de significância de 0,05. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico. Valores em vermelho quando F maior que F crítico e P menor que 0,05

ANOVA - valores de Ra-226 vs Ra-228 do NAP-68					
<i>Fonte da variação</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1	4209,154	7,269198773	0,013895	4,351243
Dentro dos grupos	20	579,0396			
Total	21				

As concentrações de ^{226}Ra não foram constantes ao longo do perfil no intervalo de profundidade de 20 a 25 cm. O ^{228}Ra , por sua vez, apresentou certa constância revelado pelo F abaixo do valor crítico (TAB. 32).

A partir da FIG. 50 observa-se que as concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra tiveram um comportamento similar entre si apesar dos valores de ^{226}Ra maiores que o de ^{228}Ra . O comportamento similar dentro do perfil contribuiu com a ideia que os dois mantiveram o mesmo comportamento físico-químico apesar de virem de pais diferentes. Contudo, a

maior atividade do ^{226}Ra sugere que seu pai radioativo, ^{238}U , esteja em maior concentração que o pai radioativo do ^{228}Ra , o ^{232}Th , naquela região no decorrer do tempo.

Houve, numa região do gráfico, entre as profundidades 20 e 25 cm, uma variação inesperada dos valores de ^{226}Ra . As concentrações de atividade do ^{226}Ra , neste intervalo, foram aumentados em cerca de três vezes com relação aos valores de ^{226}Ra nas demais profundidades. O pico anômalo de ^{226}Ra revela um processo atípico que dominou na região naquele período, podendo ser: um grande aporte de sedimento carbonático por um bloom de produtividade planctônica no específico local alimentado possivelmente pela intrusão da ACAS, seguido do afundamento da biomassa e da preservação do material sedimentado; um grande aporte de sedimento terrígeno proveniente possivelmente de turbidito, trazendo uma grande massa de sedimentos terrígeno de uma só vez e consigo aumentando a concentração de ^{226}Ra em excesso; uma fonte hidrotermal pontual, um evento de vulcanismo ou fonte de água subterrânea temporária naquela região no referente período (Bacon et al., 1976; Burnett et al., 2003); ou, por último, uma intensa precipitação de ^{226}Ra em hidróxidos de Mn, que apresentam maior afinidade que outros elementos como o bário e estrôncio.

A partir da TAB. 60 (**APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos**), foi gerado um gráfico com os dados das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (FIG. 51) ao longo do perfil sedimentar NAP-68, com suas respectivas barras de erros.

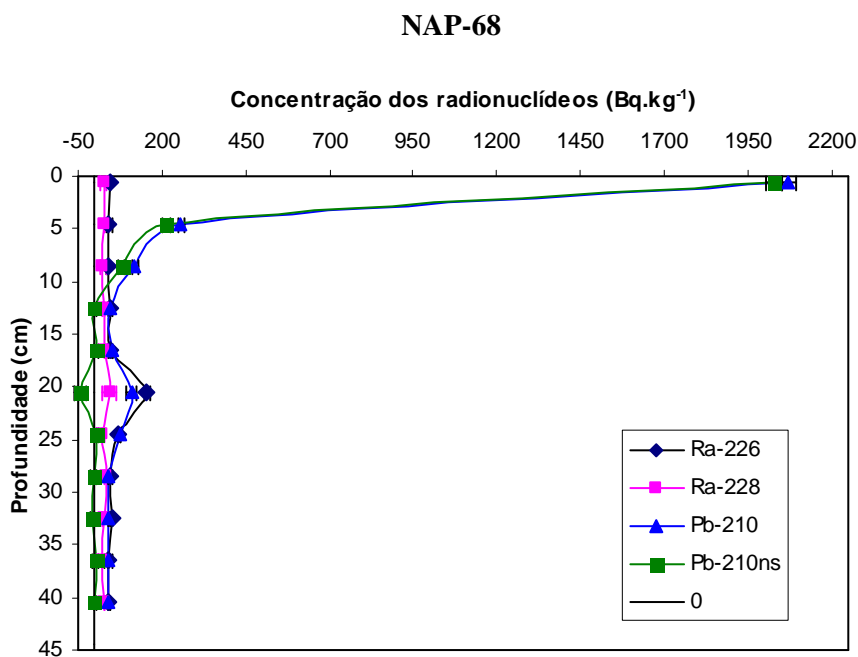


FIGURA 51 – Perfil vertical das concentrações de atividade dos isótopos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$, ao longo do perfil sedimentar marinho curto NAP-68, com os respectivos desvios padrão

A análise de variâncias, Anova fator único, seguindo os mesmo critérios anteriormente estipulados auxiliou na determinação da profundidade mínima do NAP-68 onde não se verificam diferenças nas concentrações de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (TAB. 34 e 35). Na TAB. 34, verificou-se que a profundidade onde ocorria a constância nos valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ foi para profundidades maiores que 28 cm, diferentemente, na TAB. 35, a constância do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foi encontrada para profundidades maiores que 24 cm.

TABELA 34 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-68, para profundidade maior que 28 cm. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no NAP-68 para profundidade > 28 cm					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3	3,702411	0,466801	0,713496	4,066181
Dentro dos grupos	8	7,93146			
Total	11				

TABELA 35 - Análise de variância para $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no testemunho sedimentar marinho NAP-68, para profundidade maior que 24 cm. Graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor-P de Pearson. Hipótese nula aceita se F for menor que F crítico

ANOVA - valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no NAP-68 para profundidade > 24 cm					
Fonte da variação	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4	23,95276	0,153207	0,957201	3,47805
Dentro dos grupos	10	156,3426			
Total	14				

Na FIG. 51 foi possível verificar que o comportamento dos isótopos ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ diferem bastante, por causa da contribuição da deposição de ^{210}Pb atmosférico. Assim como o NAP-63 e NAP-67, não foi verificado no NAP-68 interrupção no comportamento do decaimento exponencial do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, o que leva a crer que não haja processos de remobilização substancial no testemunho NAP-68.

É importante verificar que os valores de concentração do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ na profundidade 0-1 cm do testemunho NAP-68 foram maiores que os demais. No NAP-68 registrou-se valores no topo cerca de 2 vezes maiores que os NAP-63 e NAP-67, e cerca de 10 vezes maiores que do NAP-62.

Apesar de ser esperada a manutenção dos valores de concentração do ^{210}Pb na superfície sedimentar desde a plataforma continental interna até o talude superior (até 2.000 m) (Buesseler et al., 1985/86), o que se verificou, no caso dos testemunhos NAP-63 (1.003 Bq.kg^{-1}), NAP-67 (943 Bq.kg^{-1}) e NAP-68 (2.029 Bq.kg^{-1}), foi um aumento com relação ao testemunho NAP-62 (156 Bq.kg^{-1}), ponto mais próximo a costa. O mesmo comportamento de valores maiores de ^{210}Pb para regiões mais profundas também foi verificado na mesma área de estudo por Figueira et al. (2004) e em outras regiões no Brasil por Smoak et al. (1996).

O decaimento do ^{226}Ra *in situ* como causador da alta concentração de ^{210}Pb encontrada seria uma explicação a princípio descartada pelo fato de sua representatividade ser aumentada somente em profundidades maiores que 4.000 m (Bacon et al., 1976; Buesseler et al., 1985/86).

Processos de ressuspensão de sedimentos finos como meio de aumento da taxa de adsorção de ^{210}Pb (Buesseler et al., 1985/86), causados por exemplo por bioturbação, além de não serem esperados para regiões mais distantes da costa, também poderiam ser rejeitados pelo fato de não se ter verificado nenhum distúrbio no perfil exponencial do ^{210}Pb em tais testemunhos.

Desta forma, uma suposição para os altos valores encontrados no NAP-63, NAP-67 e NAP-68 poderia ser a remoção biológica do ^{210}Pb por pellets fecais produzidos na coluna d'água (Buesseler et al., 1985/86) preservados pela baixa atividade hidrodinâmica na região. Outra hipótese seria de uma contaminação antropogênica de chumbo devido à descarga de efluentes industriais de algum duto submarino ou ainda das atividades petrolíferas na região. Uma análise da concentração de chumbo estável nesses testemunhos poderia auxiliar em tal conclusão.

Em testemunhos muito próximos ao NAP-67 e NAP-68, Goya (2011) verificou concentrações altas de metais como chumbo, Cr e Zn e sugeriu que estudos mais detalhados sobre o aporte desses elementos para grandes profundidades fossem feitos nesta região. Ainda, recomendou que se fosse investigado à propagação de manchas de poluição atmosférica. Tais sugestões se mantêm pertinentes para este trabalho.

Figueira et al. (2004) apesar de não terem analisados ^{210}Pb em profundidades maiores que 300 m constataram um aumento na concentração deste isótopo com aumento da distância da costa e justificaram tal comportamento pela diferença de processos na dinâmica oceânica nas regiões

É verificado uma diminuição da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ mais precisamente até 13 cm de profundidade. Após esta profundidade, seus valores tornam-se mais constante, o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ entra em equilíbrio com o ^{226}Ra e, conseqüentemente, o $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ fica próximo a zero. A exceção ocorre na mesma região vista (FIG. 51) entre as profundidades 17 e 29 cm. Uma vez que o ^{226}Ra está aumentado, o ^{210}Pb em equilíbrio aumentaria também. Contudo, os dados do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ revelam que este aumento do ^{226}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ não foi suficiente para que entrassem em equilíbrio, resultando em uma curva com dados negativos. Assim, os valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ foram estatisticamente constantes nas profundidades maiores que 28 cm e para o $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ nas profundidades maiores que 24 cm.

5.3. Confirmação de resultados – espectrometria gama de alta resolução

Os dados de ^{210}Pb encontrados nos sedimentos do topo dos testemunhos NAP-63, NAP-67 e NAP-68 foram considerados altos e para sua confirmação foram analisados por outro operador por espectrometria gama de alta resolução, usando um detector de germânio hiper-puro de faixa estendida (HPGe) com um pescoço de cisne (detector Canberra XtRa GX2520) em uma blindagem de baixa radiação de fundo, ligado a uma eletrônica convencional e um analisador multicanal 4k EG&G ORTEC 919 Spectrum Master.

A quantificação dos radionuclídeos emissores gama é realizada por um espectro gama gerado pelo detector e para a determinação da concentração do ^{210}Pb foi verificado o pico de contagens na energia γ de 47 keV (Knoll, 1989; IAEA, 2003a). Por problemas de quantidade de amostras, foram analisadas somente as amostras de superfície dos testemunhos NAP-63 e NAP-67.

Na FIG. 52 é apresentada a comparação dos valores de concentração de atividade ^{210}Pb na superfície sedimentar (0-1 cm) dos testemunhos NAP-63 e NAP-67 e suas respectivas barras de erros pela medição no detector proporcional e por espectrometria gama de alta resolução. Os resultados da espectrometria gama ficaram na mesma ordem de grandeza das concentrações obtidas pela contagem α e β total detalhadas neste trabalho.

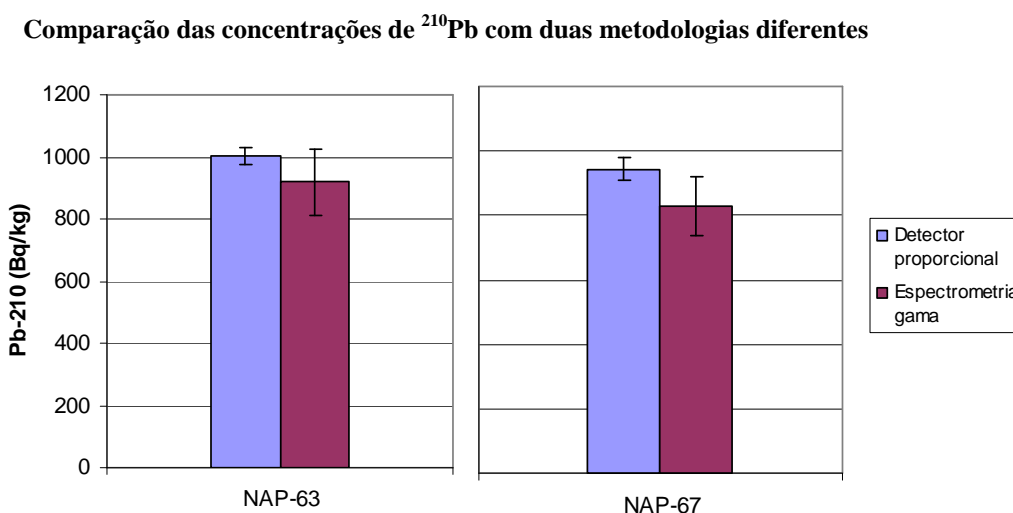


FIGURA 52 - Concentrações de ^{210}Pb (Bq.kg^{-1}) pela contagem em detector proporcional após separação radioquímica e por espectrometria gama de alta resolução.

5.4. Comparação com literatura

Os dados coletados de ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ neste trabalho foram comparados a outros de literatura (TAB. 36). Em geral, os estudos realizados no Brasil predominam em regiões costeiras, contudo buscou-se aqui também apresentar outras pesquisas que abrangessem locais com maior profundidade de coluna d'água, inclusive fora do Brasil, como apresentado na TAB. 36.

TABELA 36 – Comparação com outros trabalhos da literatura que analisaram os radionuclídeos, ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$.

	Local	Profundidade (m)	Recuperação (cm)	^{226}Ra (Bq.kg⁻¹)	^{228}Ra (Bq.kg⁻¹)	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (Bq.kg⁻¹)	$^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (Bq.kg⁻¹)
NAP-62	Embaçamento São Paulo, Brasil	121	28	14 a 25	17 a 27	20 a 203	4 a 187
NAP-63	Embaçamento São Paulo, Brasil	840	35	30 a 52	18 a 24	28 a 1.003	-6 a 960
NAP-67	Embaçamento São Paulo, Brasil	649	43	24 a 41	17 a 31	24 a 943	-8 a 902
NAP-68	Embaçamento São Paulo, Brasil	1.393	41	39 a 154	22 a 45	40 a 2.073	-43 a 2.029
Machado et al. (2008)	Estuário do Rio Morrão, Brasil Obs. área contaminada por fertilizantes	-	30	142 a 744	-	341 a 1.317	100 a 700
Wilken et al. (1986)	Baía de Guanabara, Brasil	<10	100	10 a 24	-	50 a 158	34 a 134
Saito et al. (2001a)	Estuário de Cananéia-Iguape, Brasil	-	34 a 44	2,4 a 28	-	13,5 a 122,5	-
Verguería et al. (2002)	Bacia de Campos, Brasil	-	superfície	< 10 a 28	< 19 a 55	-	-
Sanders et al. (2006)	Baía de Guaratuba, Brasil	1	40	15 a 20	-	25 a 80	-
Wanderley et al. (2014)	Estuário do Paraíba do Sul, Brasil	8 a 15	11 a 55	-	-	14,2 a 192	0 a 163
Figueira et al. (2004)	Embaçamento São Paulo, Brasil	300	-	-	-	-	< 390
Tessler (2001)	Embaçamento São Paulo, Brasil	50 a 256	10 a 55	-	-	-	< 400
Carpenter et al. (1981)	Baía de Washington, EUA	200 a 2000	superfície	-	-	1.450 e 2.166	-

Machado et al. (2008) em áreas contaminadas por indústrias de fertilizantes encontraram valores altos de atividades de ^{226}Ra , ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (TAB. 36). Os altos valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ comparados ao ^{226}Ra foram relacionados a importantes liberações de fosfogesso em estuários ou a remobilização de ^{226}Ra de sedimentos costeiros anaeróbicos.

As concentrações de atividades dos ^{226}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ deste trabalho ficaram em média abaixo dos valores de Machado et al. (2008). O perfil das concentrações de ^{210}Pb não apresentaram comportamento de decréscimo exponencial como vistos neste trabalho. Tais fatos corroboram com a ideia que os testemunhos NAP-62, NAP-63, NAP-67 e NAP-68 não apresentam contaminação por fosfogesso e representam locais com menor intensidade de processos de mistura quando comparados ao estuário analisado por Machado et al. (2008).

Os valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no topo (0-1 cm) dos testemunhos NAP-63, NAP-67 e NAP-68 e o pico visto de ^{226}Ra no NAP-68 foram os únicos valores próximos ou maiores que os encontrados por Machado et al. (2008). A conclusão de Machado et al. (2008) de que altas concentrações de ^{210}Pb e ^{226}Ra estão ligadas à liberação de fosfogesso, não pode ser igualmente atribuída a este trabalho uma vez que o ^{226}Ra não obteve tamanho aumento.

Outros estudos foram realizados em sedimentos não contaminados da costa sudeste brasileira e as concentrações dos radionuclídeos naturais ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foram analisadas (TAB. 36) (Wilken et al., 1986; Saito et al., 2001b; Verguería et al., 2002; Sanders et al., 2006; Wanderley et al., 2014)

Wilken et al. (1986) em uma área próxima a costa e altamente eutrofizada, com intenso processo de bioturbação, encontraram valores de ^{226}Ra e ^{210}Pb semelhantes ao NAP-62, e menores que os valores dos testemunhos NAP-63, NAP-67 e NAP-68.

Saito et al. (2001a) concluíram que as fontes sedimentares no Estuário de Cananéia-Iguape estão relacionadas a pequenos rios e a ressuspensão de sedimentos causada por correntes de maré. As atividades relativamente baixas de ^{226}Ra e ^{210}Pb foram correlacionadas com a granulometria dos sedimentos. As concentrações encontradas por Saito et al. (2001a) ficaram, também, na mesma ordem de grandez dos dados encontrados no testemunho NAP-62, o mais próximo a costa e com maior granulometria.

A avaliação dos impactos ambientais pela descarga de ^{226}Ra e ^{228}Ra por águas geradas de plataformas de campo de petróleo *offshore* para Bacia de Campos (Verguería et al., 2002) resultou na conclusão que apesar das elevadas concentrações de rádio nas águas geradas pelos campos de óleo, as concentrações obtidas em amostras de sedimentos estão em níveis de *background* locais. Os dados de ^{226}Ra encontrados pelos

pesquisadores foram semelhantes aos dados encontrados no testemunho NAP-62. Os dados de ^{228}Ra para os quatro testemunhos deste trabalho são da mesma ordem de magnitude dos dados de ^{228}Ra dos sedimentos analisados por Verguería et al., 2002.

Sanders et al. (2006) encontraram, na Baía de Guaratuba, em um testemunho estimado em 80 anos, um declínio quase linear das atividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ em relação a profundidade e um comportamento consistente das atividades do ^{226}Ra ao longo do testemunho. Novamente, os dados encontrados neste estuário foram compatíveis aos dados encontrados no testemunho NAP-62, o mais próximo a costa.

Wanderley et al. (2014) encontraram um padrão de quase constância das atividades de concentração do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ com a profundidade que foram relacionadas às atividades antropogênicas, como pesca de arrasto, comum na região, bioturbação por numerosos poliquetas ou até por processos de erosão. A ocorrência de atividades aumentadas de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ foram observadas em muitos testemunhos o que pode indicar uma variação na concentração de ^{226}Ra ao longo do perfil, invalidando a subtração dos valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ para todas as camadas. Suas conclusões foram que as diferenças nas taxas de sedimentação podem se originar de mudanças no uso da terra e das suas bacias de drenagem, de variações hidrológicas, e de eventos naturais e de erosão. Os valores obtidos por Wanderley et al. (2014) se aproximam dos valores do NAP-62 encontrados neste trabalho.

Tessler (2001) e Figueira et al. (2004) analisaram concentrações de ^{210}Pb em sedimentos marinhos na mesma área de estudo deste trabalho. Contudo, a profundidade de coluna d'água máxima dos locais de coleta dos testemunhos em que foram calculadas as concentrações deste radionuclídeo não passou de 300 m, diferentemente deste trabalho. O maior valor de ^{210}Pb encontrado por eles no topo de um testemunho sedimentar ficou abaixo de 400 Bq.kg^{-1} . É importante frisar que Figueira et al. (2004) e outros (Smoak et al., 1996) verificaram a mesma tendência vista neste trabalho de aumento nas concentrações de ^{210}Pb na superfície sedimentar quanto mais longe a região é da costa.

Extrapolando para trabalhos fora do Embaiamento São Paulo, porém que abordam a concentração de ^{210}Pb em regiões de talude, verifica-se a mesma tendência de altas concentrações de ^{210}Pb reportadas na região do talude quando comparada a plataforma continental como visto neste trabalho. Carpenter et al. (1981) encontrou atividades de ^{210}Pb nas superfícies dos sedimentos de talude inclusive maiores, mas na mesma ordem de grandeza das observadas neste trabalho para sedimento de superfície dos testemunhos NAP-63, NAP-67 e NAP-68.

Com base nessas comparações, os locais estudados do Oceano Atlântico Sudoeste revelaram então ser áreas não contaminadas, sendo os dados de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ aqui obtidos compatíveis com outros pesquisadores.

Os 3 testemunhos coletados em maior profundidade de coluna d'água, NAP-63, NAP-67 e NAP-68, com já constatadas baixa hidrodinâmica (pelos dados granulométricos) apresentaram nas suas primeiras camadas (0-1 cm) concentrações relativamente altas de ^{210}Pb , na ordem 10^3 Bq.kg^{-1} . Contudo, não foi observado um aumento correlacionado do ^{226}Ra . A melhor suposição para tais valores são a eficiente adsorção e deposição do ^{210}Pb no sedimento principalmente pela produção biológica aumentada em destaque aos pellets fecais, juntamente a processos da dinâmica oceânica local.

5.5. Análise de metais

Os resultados das concentrações dos metais são descritos no **APÊNDICE D – Dados de metais** (TAB. 61, 62, 63 e 64). Com base nesses dados, foram realizados os seguintes gráficos das concentrações dos respectivos elementos com suas respectivas barras de erros (FIG. 53, 54, 55 e 56).

NAP-62

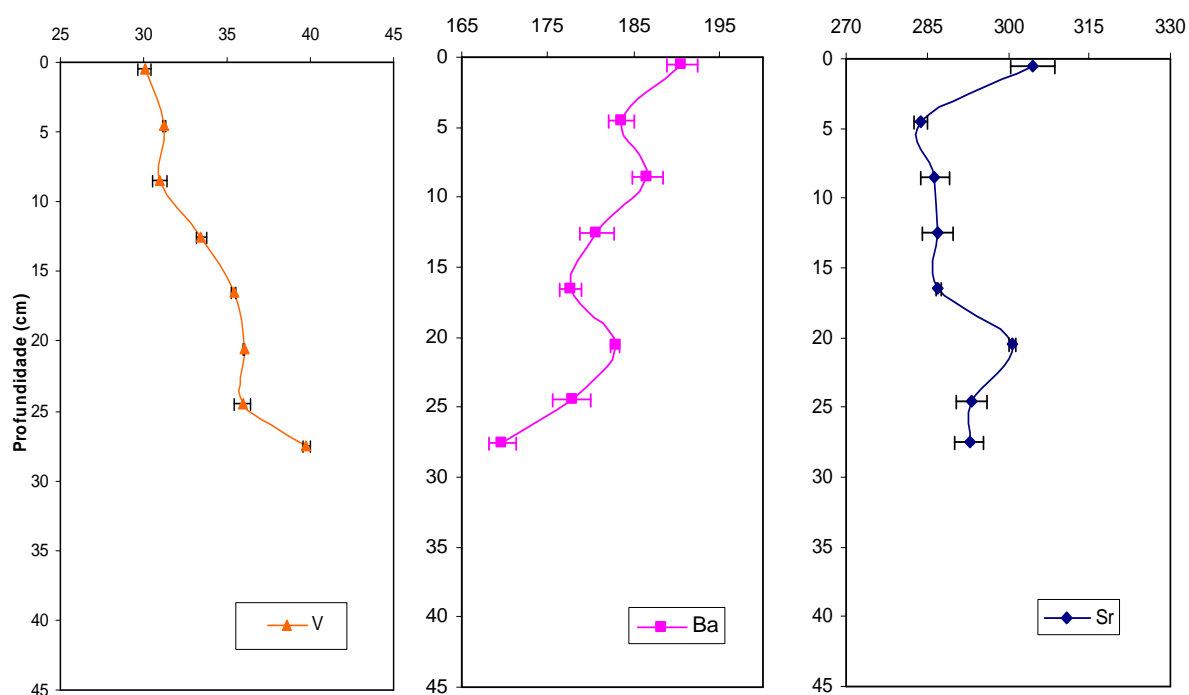
Concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr) (mg.kg^{-1})

FIGURA 53 - Perfil vertical das concentrações dos metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-62

NAP-63

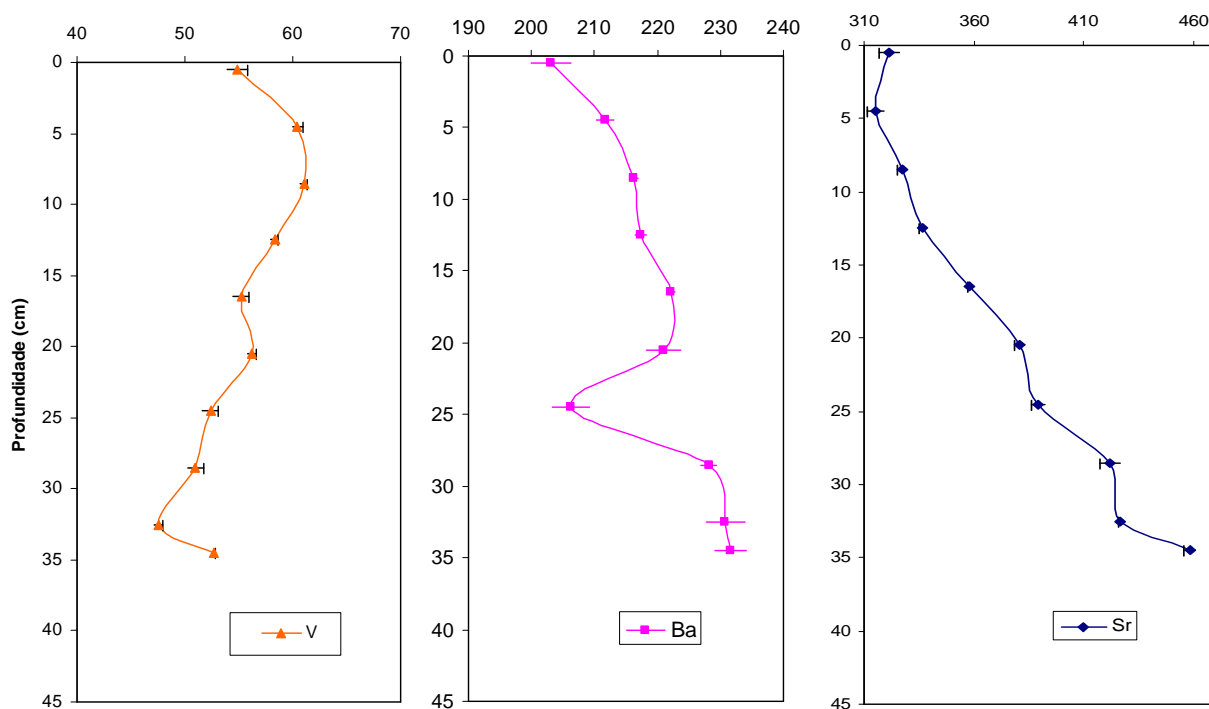
Concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr) (mg.kg^{-1})

FIGURA 54 - Perfil vertical das concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-63

NAP-67
Concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr) (mg.kg^{-1})

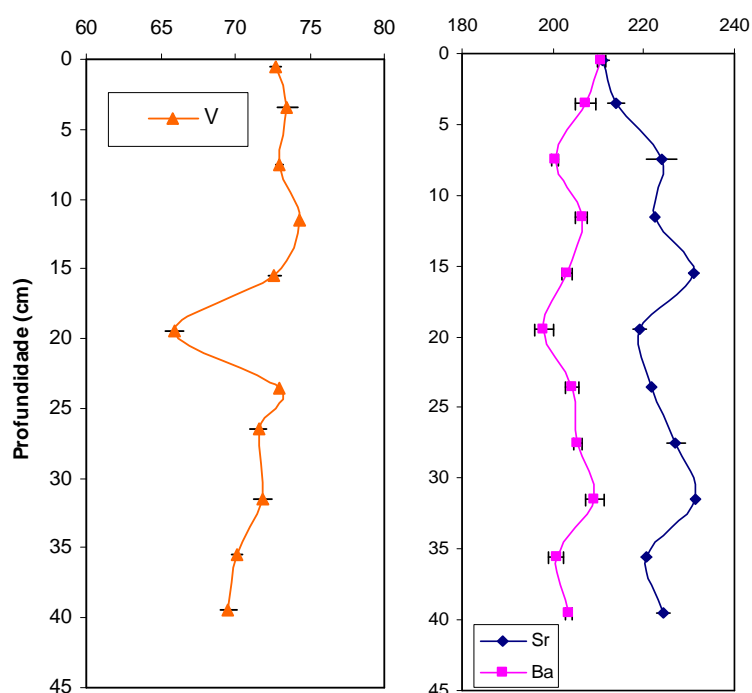


FIGURA 55 - Perfil vertical das concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-67

NAP-68
Concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr) (mg.kg^{-1})

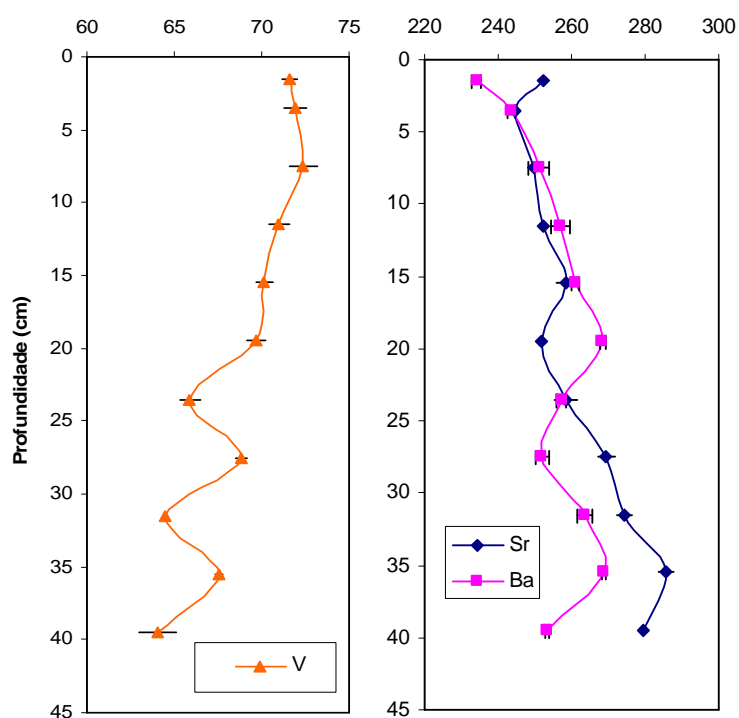


FIGURA 56 - Perfil vertical das concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-68

Em todos os gráficos, observa-se que as curvas de bário e estrôncio apresentam comportamentos mais parecidos entre si quando comparadas às curvas do vanádio, confirmando o esperado comportamento químico de elementos da mesma família, neste caso, alcalinos terrosos.

As menores concentrações de bário foram encontradas no testemunho NAP-62 (169 mg.kg⁻¹ a 190,6 mg.kg⁻¹), onde foram também encontradas as menores concentrações de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra (13,9 Bq.kg⁻¹ a 25 Bq.kg⁻¹; e 16,8 Bq.kg⁻¹ a 27 Bq.kg⁻¹, respectivamente).

As maiores concentrações de bário ocorreram no testemunho NAP-68 (234,2 Bq.kg⁻¹ a 268,6 mg.kg⁻¹), onde foram também encontradas as maiores concentrações de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra (38,9 Bq.kg⁻¹ a 154 Bq.kg⁻¹). A partir desta constatação, fortalece-se a premissa de que o bário e o rádio têm comportamentos químicos similares.

Novamente, a mesma relação foi observada entre os altos valores de ²²⁶Ra no testemunho NAP-68 nas profundidades 20 cm a 25 cm e os altos valores de concentração de bário no mesmo testemunho em profundidades similares. Contudo, a amplitude da variação verificada para o isótopo radioativo não foi a mesma para o bário, indicando uma acumulação preferencial de ²²⁶Ra naquele momento. Uma das suposições seria dada pela grande afinidade que o rádio (maior que o bário) tem pela precipitação com hidróxidos de Mn (Balistreri e Murray, 1986; Sugiyama et al., 1992; Mishra e Tiwary, 1993; Tokin et al., 2004).

A concordância que foi vista entre bário, e ²²⁶Ra e ²²⁸Ra, entretanto, não foi observada com relação ao estrôncio. Os menores valores de estrôncio encontrados foram no NAP-67 (214,0 a 231,3 mg.kg⁻¹) e as maiores concentrações no NAP-63 (315,4 mg.kg⁻¹ a 458,5 mg.kg⁻¹). A verificação de que existe maior correlação do comportamento geoquímico do rádio com o bário que com o estrôncio também já foi verificada por outros pesquisadores (Charette e Sholkovitz, 2006).

A alta concentração de estrôncio verificada no testemunho NAP-63 (315,4 mg.kg⁻¹ a 458,5 g.kg⁻¹) sendo sua menor concentração (315,4 mg.kg⁻¹) maior que qualquer outra vista nos demais testemunhos, faz crer que o local onde foi coletado o NAP-63 não esteja sendo influenciado pelos mesmos processos oceanográficos que os locais da onde provêm o NAP-62, NAP-67 e NAP-68.

A menor concentração de vanádio (30,1 mg.kg⁻¹ a 39,8 mg.kg⁻¹) foi vista no NAP-62, cuja área de coleta era a mais próxima da costa também se relacionando as mais baixas concentrações de ²¹⁰Pb_{total} e ²¹⁰Pb_{ns} e principalmente a alta porcentagem de areia. As maiores concentrações de vanádio foram vistas no NAP-67 (65,9 mg.kg⁻¹ a 74,3 mg.kg⁻¹) e

NAP-68 ($64,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $72,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) concordando com as altas concentrações de ^{210}Pb observadas nos sedimentos superficiais. Tais características citadas estão relacionadas aos locais mais ao sul da área de estudo e de grande profundidade de coluna d'água.

A grande concentração de sedimentos grossos no NAP-62 corrobora com o fato de ser o testemunho com menor concentração dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb e metais como o vanádio e o bário.

5.6. Matrizes de correlação

A matriz de correlação, pelo coeficiente de Pearson, possibilitou a análise simultânea da associação entre as variáveis profundidade, ^{226}Ra , ^{228}Ra , Ba, Sr e V deste trabalho (TAB. 37, 38, 39, 40, 41 e 42).

TABELA 37 – Matriz de correlação da profundidade, das concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra e ^{228}Ra) e das concentrações dos metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), no perfil sedimentar marinho NAP-62. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N)

Correlações marcadas apresentam significância $p < 0,05000$						
N = 6						
Variáveis do NAP-62	Profundidade	^{226}Ra	^{228}Ra	Ba	Sr	V
Profundidade	1,00					
^{226}Ra	-0,36	1,00				
^{228}Ra	0,40	0,38	1,00			
Ba	-0,86	0,25	-0,32	1,00		
Sr	0,03	0,42	0,36	0,27	1,00	
V	0,96	-0,21	0,52	-0,92	0,07	1,00

TABELA 38 - Matriz de correlação da profundidade, das concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra e ^{228}Ra) e das concentrações dos metais vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr) no perfil sedimentar marinho NAP-63. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N)

Correlações marcadas apresentam significância $p < 0,05000$						
N = 6						
Variáveis do NAP-63	Profundidade	^{226}Ra	^{228}Ra	Ba	Sr	V
Profundidade	1,00					
^{226}Ra	-0,68	1,00				
^{228}Ra	0,09	-0,18	1,00			
Ba	0,77	-0,43	0,17	1,00		
Sr	0,97	-0,76	0,02	0,76	1,00	
V	-0,77	0,72	0,06	-0,47	-0,80	1,00

TABELA 39 - Matriz de correlação da profundidade, das concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra e ^{228}Ra) no perfil sedimentar marinho NAP-67. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N)

Correlações marcadas apresentam significância $p < 0,05000$			
N = 3			
Variáveis do NAP-67	Profundidade	^{226}Ra	^{228}Ra
Profundidade	1,00		
^{226}Ra	-0,41	1,00	
^{228}Ra	0,82	-0,17	1,00

TABELA 40 - Matriz de correlação da profundidade e das concentrações dos metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), no perfil sedimentar marinho NAP-67. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N)

Correlações marcadas apresentam significância de $p < 0,05000$				
N = 11				
Variáveis do NAP-67	Profundidade	Ba	Sr	V
Profundidade	1,00			
Ba	-0,27	1,00		
Sr	0,55	-0,15	1,00	
V	-0,49	0,60	0,00	1,00

TABELA 41 - Matriz de correlação da profundidade e das concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra e ^{228}Ra) no perfil sedimentar marinho NAP-68. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N)

Correlações marcadas apresentam significância $p < 0,05000$ N = 3			
Variáveis do NAP-68	Profundidade	^{226}Ra	^{228}Ra
Profundidade	1,00		
^{226}Ra	0,02	1,00	
^{228}Ra	0,04	0,82	1,00

TABELA 42 - Matriz de correlação da profundidade e das concentrações dos metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), no perfil sedimentar marinho NAP-68. Análise realizada pelo coeficiente p de Pearson. Número amostral (N)

Correlações marcadas apresentam significância de $p < 0,05000$ N = 11				
Variáveis do NAP-68	Profundidade	Ba	Sr	V
Profundidade	1,00			
Ba	0,63	1,00		
Sr	0,92	0,46	1,00	
V	-0,89	-0,45	-0,78	1,00

Correlações entre as concentrações dos metais com as dos radionuclídeos não pode ser feita para os testemunhos NAP-67 e NAP-68, uma vez que tais dados não foram analisados nas mesmas profundidades nesses testemunhos.

Nos testemunhos do talude NAP-63, NAP-67 e NAP-68, a concentração do vanádio apresentou uma tendência inversamente proporcional à profundidade dos testemunhos, ou seja, quanto mais antiga a idade do material sedimentar do testemunho, menor a concentração do metal. Diferentemente, no testemunho do NAP-62, localizado relativamente mais perto da costa, a concentração do vanádio apresentou uma tendência proporcional à profundidade do testemunho.

Desta forma, pode-se supor que a área fonte dos sedimentos do Embaiamento São Paulo esteja sofrendo um aumento na intensidade de intemperismo; ou que a região tenha aumentado a intensidade dos processos atmosféricos; ou ainda que vulcões submarinos e água subterrânea tenham aumentado sua competência como fonte de metais como o vanádio e consequentemente estão se refletindo nos sedimentos da plataforma externa e talude superior, NAP-63, NAP-67 e NAP-68.

Outra explicação que pode surgir é a da relação do vanádio com águas anóxicas. A tendência de diminuição da concentração do metal com relação à profundidade do testemunho pode estar relacionada então a uma diminuição na oxigenação dos sedimentos marinhos com o tempo, nos locais de coleta do NAP-63, NAP-67 e NAP-68. Diferentemente, o NAP-62 apresentaria um aumento na concentração de oxigênio com o tempo.

A concentração do estrôncio nos testemunhos NAP-63, NAP-67 e NAP-68 revelou um comportamento diretamente proporcional com a profundidade, ou seja, quanto mais antiga a idade do material sedimentar do testemunho, maior a concentração do metal (coeficientes de correlação maiores que 0,55). O testemunho NAP-62 foi o único testemunho que não obteve correlação alguma do estrôncio com a profundidade (coeficiente de correlação próximo à zero).

A concentração do bário registrou um comportamento inversamente proporcional com a profundidade nos testemunhos NAP-63 e NAP-68, e proporcional nos testemunhos NAP-62 e NAP-67.

Apesar de alguns pesquisadores já terem registrado boas correlações entre a concentração de bário e de rádio em água do mar e inclusive, neste presente trabalho, as menores e as maiores variações de concentração do bário terem sido compatíveis, respectivamente, com as menores e as maiores faixas de concentração do ^{226}Ra e ^{228}Ra , não verificou-se nenhuma tendência conclusiva a fortes correlações entre o rádio e o bário. A partir deste dado e o fato da concentração de bário não ter registrado a mesma amplitude de variação do pico anômalo de ^{226}Ra observado no NAP-68, pode-se supor que outros processos influenciam as concentrações dos metais e dos radionuclídeos que não apenas suas propriedades químicas.

A correlação entre ^{226}Ra e ^{228}Ra , e entre ^{226}Ra e ^{228}Ra com a profundidade não apresentou um padrão conclusivo nos quatro testemunhos analisados neste trabalho.

5.7. Análise de razões

As razões entre os radionuclídeos geradas para cada testemunho estão descritas nas TAB. 43, 44, 45 e 46.

TABELA 43 - Razões entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e a concentração de alguns metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-62

NAP-62	$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$			$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$			$^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ($\text{Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$)			$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/\text{V}$ ($\text{Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$)		
	R	\pm	σ	R	\pm	σ	R	\pm	σ	R	\pm	σ
intervalo de profundidade												
NAP-62 #0-1 cm	1,2	\pm	0,6	7,3	\pm	3,2	0,13	\pm	0,06	6,0	\pm	0,6
NAP-62 #4-5 cm	0,9	\pm	0,4	12	\pm	6	0,09	\pm	0,04	6,50	\pm	0,04
NAP-62 #8-9 cm	1,0	\pm	0,1	8,8	\pm	0,9	0,09	\pm	0,01	4,8	\pm	0,4
NAP-62 #12-13 cm	0,8	\pm	0,2	7,5	\pm	1,6	0,08	\pm	0,01	3,1	\pm	0,3
NAP-62 #16-17 cm	0,8	\pm	0,4	4,1	\pm	2,0	0,12	\pm	0,05	2,5	\pm	0,6
NAP-62 #20-21 cm	0,6	\pm	0,1	3,5	\pm	0,5	0,08	\pm	0,01	1,46	\pm	0,03
NAP-62 #24-25 cm	0,8	\pm	0,2	1,3	\pm	0,4	0,09	\pm	0,02	0,6	\pm	0,1
NAP-62 #27-28 cm	0,8	\pm	0,3	1,3	\pm	0,4	0,11	\pm	0,03	0,6	\pm	0,1

TABELA 44 - Razões entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e a concentração de alguns metais, vanádio (V), bário (Ba) e estrôncio (Sr), ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-63

NAP-63	$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$			$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$			$^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ($\text{Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$)			$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/\text{V}$ ($\text{Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$)		
	R	\pm	σ	R	\pm	σ	R	\pm	σ	R	\pm	σ
intervalo de profundidade												
0-1 cm	2,4	\pm	0,3	23,0	\pm	1,1	0,21	\pm	0,01	18,3	\pm	0,6
4-5 cm	1,8	\pm	0,7	3,4	\pm	0,6	0,18	\pm	0,03	2,15	\pm	0,04
8-9 cm	2,1	\pm	0,6	1,1	\pm	0,1	0,24	\pm	0,02	0,93	\pm	0,03
12-13 cm	2,9	\pm	0,6	1,0	\pm	0,2	0,24	\pm	0,05	0,91	\pm	0,08
16-17 cm	2,6	\pm	1,2	1,10	\pm	0,04	0,23	\pm	0,01	1,01	\pm	0,02
20-21 cm	1,7	\pm	0,5	1,0	\pm	0,1	0,177	\pm	0,005	0,7	\pm	0,1
24-25 cm	1,8	\pm	0,2	0,89	\pm	0,21	0,18	\pm	0,02	0,65	\pm	0,14
28-29 cm	1,5	\pm	0,3	0,8	\pm	0,2	0,145	\pm	0,004	0,54	\pm	0,10
32-33 cm	1,4	\pm	0,3	1,1	\pm	0,3	0,13	\pm	0,03	0,7	\pm	0,1
34-35 cm	1,8	\pm	0,9	1,0	\pm	0,3	0,14	\pm	0,00	0,62	\pm	0,18

TABELA 45 - Razões entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-67

NAP-67 intervalo de profundidade	$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$			$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$		
	R	±	σ	R	±	σ
0-1 cm	2,4	±	1,0	23,2	±	1,0
4-5 cm	1,8	±	0,6	8,8	±	1,0
8-9 cm	1,4	±	0,4	4,9	±	0,6
12-13 cm	1,4	±	0,2	2,0	±	0,3
16-17 cm	1,2	±	0,4	1,9	±	0,4
20-21 cm	1,3	±	0,2	1,6	±	0,2
21-22 cm	1,1	±	0,2	1,2	±	0,2
24-25 cm	1,3	±	0,3	1,1	±	0,2
28-29 cm	1,3	±	0,2	0,8	±	0,2
32-33 cm	0,9	±	0,3	1,0	±	0,1
36-37 cm	1,1	±	0,2	1,0	±	0,2
40-41 cm	1,1	±	0,4	1,1	±	0,3
42-43 cm	1,5	±	0,3	1,0	±	0,2

TABELA 46 - Razões entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos naturais, ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, ao longo do testemunho sedimentar marinho NAP-68

NAP-68 intervalo de profundidade	$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$			$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$		
	R	±	σ	R	±	σ
0-1 cm	1,6	±	0,5	46,9	±	1,6
4-5 cm	1,5	±	0,3	6,0	±	1,1
8-9 cm	1,7	±	0,6	3,1	±	0,3
12-13 cm	1,8	±	0,2	1,0	±	0,1
16-17 cm	1,6	±	0,3	1,1	±	0,2
20-21 cm	3,4	±	1,6	0,7	±	0,1
24-25 cm	3,0	±	0,3	1,08	±	0,03
28-29 cm	1,4	±	0,4	0,9	±	0,2
32-33 cm	1,6	±	0,4	0,8	±	0,1
36-37 cm	1,7	±	0,5	1,0	±	0,3
40-41 cm	1,5	±	0,1	1,0	±	0,1

Quando se comparam as distribuições de concentração de rádio em vários compartimentos é mais aconselhável trabalhar com o uso das razões de atividade para se evitar o problema da remoção preferencial do rádio (Moore, 1969). Os valores das razões $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ se mantiveram maiores que 1,0 nos testemunhos NAP-63, NAP-67 e NAP-68, revelando a maior contribuição naquelas regiões de águas de fundo, mais antigas, ricas em ^{226}Ra (TAB. 44, 45 e 46).

O testemunho NAP-62 foi o único que apresentou a razão $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ em média menor que 1,0 (TAB. 43). Esta diferença vista entre o NAP-62 e os demais testemunhos pode ser explicada pela proximidade da costa e, conseqüentemente, maior interação oceano continente, refletindo no domínio de águas mais novas ricas em ^{228}Ra .

A razão $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$, como é de se esperar pelo decaimento exponencial do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ nas primeiras camadas do testemunho (FIG. 7), manteve um decréscimo com relação ao aumento da profundidade. Ainda se observa, nas camadas mais profundas, a razão tender a 1,0 em vista do equilíbrio radioativo alcançado entre os dois radionuclídeos. Apesar de razões de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}/^{226}\text{Ra}$ maiores que 3,18 poderem indicar sedimentos contaminados por fosfogesso (Machado et al., 2008), os valores com pronunciados desequilíbrios entre ^{226}Ra e ^{210}Pb encontrados neste trabalho a princípio apenas se referem a deposição atmosférica do ^{210}Pb preservada nas primeiras camadas sedimentares.

O decréscimo da razão $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ pelo perfil foi observado no NAP-63 (TAB. 44) e é esperado quando existe entrada de ^{226}Ra em excesso (Grayson e Plater, 2007). Como o mesmo cálculo da razão $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ não pôde ser realizado nos outros testemunhos, NAP-67 e NAP-68, a única suposição é de que o NAP-63 apresentou um maior aporte de ^{226}Ra em excesso basicamente proveniente de material biogênico quando comparado ao NAP-62.

5.8. Taxa de sedimentação e datação dos testemunhos

A taxa de sedimentação e a datação dos testemunhos foram calculadas para cada testemunho e, para fim de comparação, foram feitos pelos dois modelos, CIC e CRS.

Para o cálculo da taxa de sedimentação e datação pelo modelo CIC, foi realizado um gráfico do logaritmo neperiano da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ pela profundidade para cada testemunho (FIG. 57, 58, 59 e 60), sendo que, neste caso, as taxas de sedimentação foram calculadas a partir do coeficiente angular das respectivas retas.

Em seguida, são apresentados os dados calculados das idades sedimentares pelo modelo CIC e CRS referente a cada profundidade de cada testemunho (TAB. 47, 48, 49 e 50).

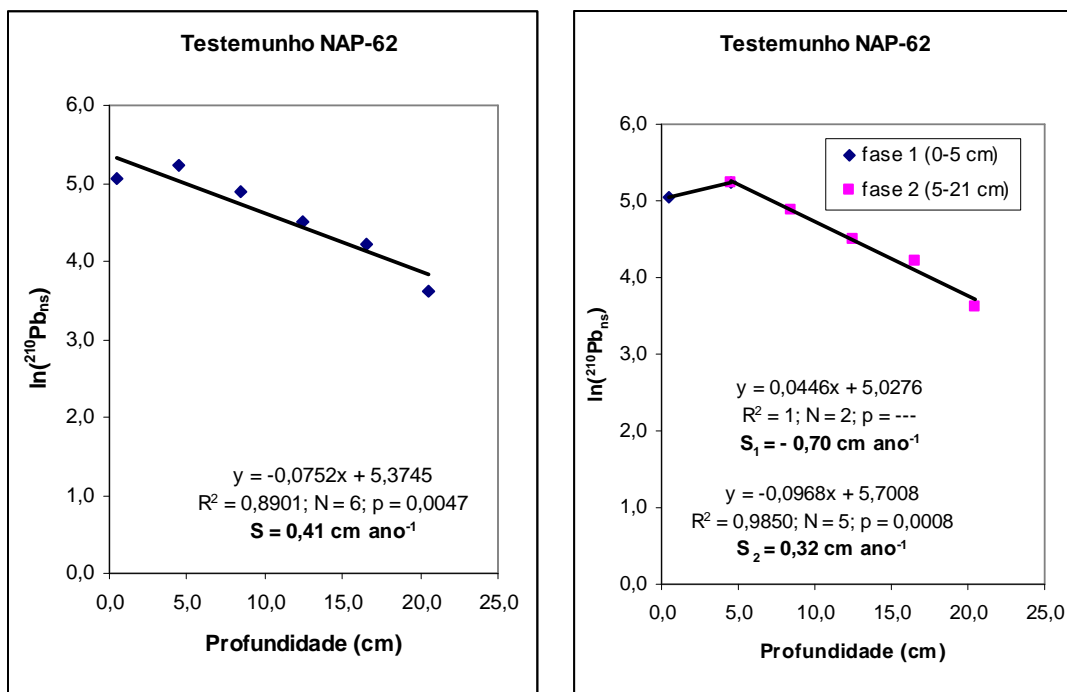


FIGURA 57 – Ajuste linear entre \ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-62, na região de desequilíbrio radioativo entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e o ^{226}Ra . À esquerda, foram incluídos todos os pontos. À direita, dividiu-se em fases de acordo com uma sensível variação da taxa de sedimentação. São apresentados: equação da reta, coeficiente de correlação (R^2), número amostral (N), p de Pearson e taxa de sedimentação (S).

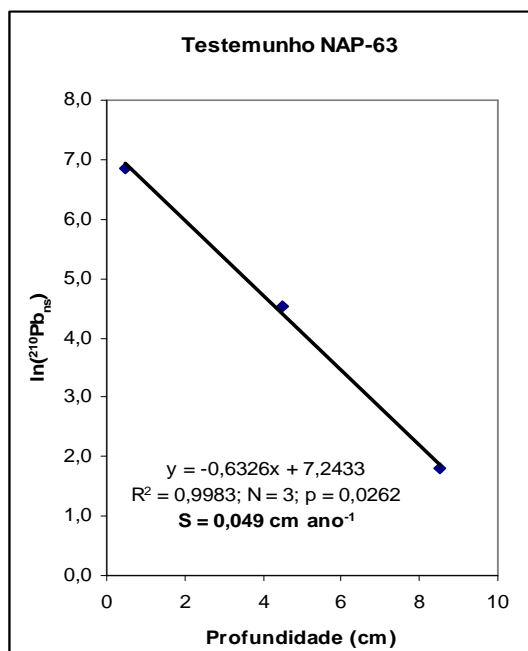


FIGURA 58 – Ajuste linear entre \ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-63, na região de desequilíbrio radioativo entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e o ^{226}Ra . São apresentados: equação da reta, coeficiente de correlação (R^2), número amostral (N), p de Pearson e taxa de sedimentação (S).

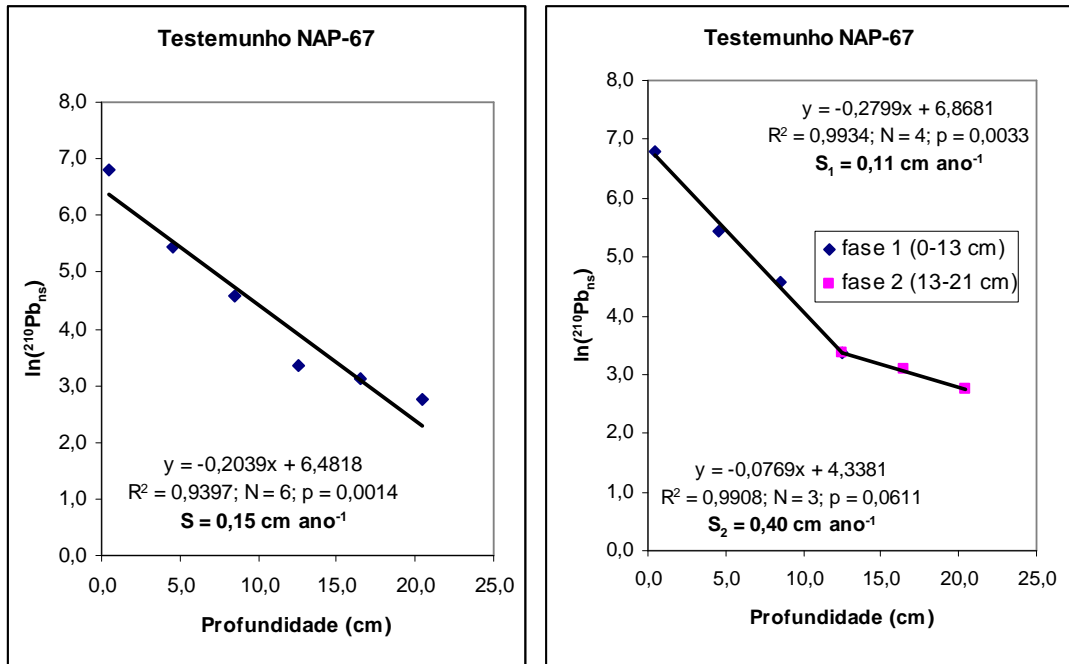


FIGURA 59 – Ajuste linear entre \ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-67, na região de desequilíbrio radioativo entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e o ^{226}Ra . À esquerda, foram incluídos todos os pontos. À direita, dividiu-se em fases de acordo com uma sensível variação da taxa de sedimentação. São apresentados: equação da reta, coeficiente de correlação (R^2), número amostral (N), p de Pearson e taxa de sedimentação (S).

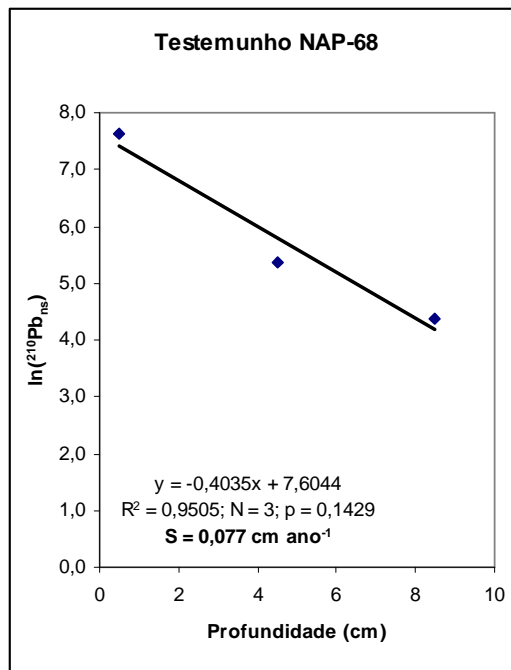


FIGURA 60 - Ajuste linear entre \ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e profundidade do testemunho sedimentar marinho NAP-68, na região de desequilíbrio radioativo entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e o ^{226}Ra . São apresentados: equação da reta, coeficiente de correlação (R^2), número amostral (N), p de Pearson e taxa de sedimentação (S).

TABELA 47 - Idades e taxas de sedimentação obtidas para o testemunho sedimentar marinho NAP-62. Utilizou-se o método do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no modelo CIC, com taxa de sedimentação (S) constante, e CRS, com S variável. Em vermelho a região cuja atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foi considerada zero

NAP-62	$^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (valores em equilíbrio = 0)	Modelo CIC S = constante (0,32 cm.ano ⁻¹)		Modelo CRS S = variável		
		Idade (ano)	Data (ano d.C.)	Idade (ano)	Data (ano d.C.)	Taxa de sedimentação (cm.ano ⁻¹)
intervalo de profundidade	A	t	T	t	T	S
0-1 cm	156	0	2013	0	2013	0,30
4-5 cm	187	12	2001	13	2000	0,28
8-9 cm	132	25	1988	28	1985	0,24
12-13 cm	90	37	1976	44	1969	0,20
16-17 cm	68	50	1963	64	1949	0,12
20-21 cm	38	62	1951	98	1915	
24-25 cm	0					
27-28 cm	0					

TABELA 48 - Idades e taxas de sedimentação obtidas para o testemunho sedimentar marinho NAP-63. Utilizou-se o método do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no modelo CIC, com taxa de sedimentação (S) constante, e CRS, com S variável. Em vermelho a região cuja atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foi considerada zero

NAP-63	$^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (valores em equilíbrio = 0)	Modelo CIC S = constante (0,049 cm.ano ⁻¹)		Modelo CRS S = variável		
		Idade (ano)	Data (ano d.C.)	Idade (ano)	Data (ano d.C.)	Taxa de sedimentação (cm.ano ⁻¹)
intervalo de profundidade	A	t	T	t	T	S
0-1 cm	960	0	2013	0	2013	0,05
4-5 cm	92	81	1932	79	1934	
8-9 cm	0					
12-13 cm	0					
16-17 cm	0					
20-21 cm	0					
24-25 cm	0					
28-29 cm	0					
32-33 cm	0					
34-35 cm	0					

TABELA 49 - Idades e taxas de sedimentação obtidas para o testemunho sedimentar marinho NAP-67. Utilizou-se o método do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no modelo CIC, com taxa de sedimentação (S) constante, e CRS, com S variável. Em vermelho a região cuja atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foi considerada zero

NAP-67	$^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (valores em equilíbrio = 0)	Modelo CIC S = constante (fase 1: 0,11 cm.ano ⁻¹ ; fase 2: 0,40 cm.ano ⁻¹)		Modelo CRS S = variável		
		Idade (ano)	Data (ano d.C.)	Idade (ano)	Data (ano d.C.)	Taxa de sedimentação (cm.ano ⁻¹)
intervalo de profundidade	A	t	T	t	T	S
0-1 cm	902	0	2013	0	2013	0,10
4-5 cm	232	36	1977	38	1975	0,14
8-9 cm	98	72	1941	66	1947	0,14
12-13 cm	29	108	1905	96	1917	0,22
16-17 cm	22	118	1895	114	1899	0,14
20-21 cm	16	128	1885	142	1871	
21-22 cm	0					
24-25 cm	0					
28-29 cm	0					
32-33 cm	0					
36-37 cm	0					
40-41 cm	0					
42-43 cm	0					

TABELA 50 - Idades e taxas de sedimentação obtidas para o testemunho sedimentar marinho NAP-68. Utilizou-se o método do $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ no modelo CIC, com taxa de sedimentação (S) constante, e CRS, com S variável. Em vermelho a região cuja atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ foi considerada zero

NAP-68	$^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (valores em equilíbrio = 0)	Modelo CIC S = constante (0,077 cm.ano ⁻¹)		Modelo CRS S = variável		
		Idade (ano)	Data (ano d.C.)	Idade (ano)	Data (ano d.C.)	Taxa de sedimentação (cm.ano ⁻¹)
intervalo de profundidade	A	t	T	t	T	S
0-1 cm	2.029	0	2013	0	2013	0,06
4-5 cm	213	52	1961	67	1946	0,10
8-9 cm	80	104	1909	108	1905	
12-13 cm	0					
16-17 cm	0					
20-21 cm	-43					
24-25 cm	5,7					
28-29 cm	0					
32-33 cm	0					
36-37 cm	0					
40-41 cm	0					

Uma questão que poderia ter melhorado a resolução de alguns testemunhos era ter diminuído o intervalo de profundidade entre amostras nas camadas mais próximas do topo do testemunho.

As taxas de sedimentação aqui encontradas ficaram entre $0,049 \text{ cm.ano}^{-1}$ e $0,40 \text{ cm.ano}^{-1}$, sendo esta última encontrada na fase 2 (em maior profundidade) no testemunho NAP-67. Outros pesquisadores encontraram taxas de sedimentação pelo método do ^{210}Pb na mesma ordem de grandeza das encontradas neste trabalho (TAB. 51).

TABELA 51 - Comparação com outros trabalhos da literatura que analisaram taxas de sedimentação pelo método do ^{210}Pb .

	Local	Prof. coluna d'água (m)	S (cm.ano⁻¹)
NAP-62	Embaçamento São Paulo	121	0,32
NAP-63	Embaçamento São Paulo	840	0,049
NAP-67	Embaçamento São Paulo	649	0,11 e 0,40
NAP-68	Embaçamento São Paulo	1.393	0,077
Wilken et al. (1986)	Baía de Guanabara	< 10	2,0
Saito et al. (2001a)	Estuário de Cananéia-Iguape	-	0,5 a 1,0
Sanders et al. (2006)	Baía de Guaratuba	1	0,61
Luiz-Silva et al., (2012)	Estuário de Santos-Cubatão	2	1,7 a 7,6
Tessler (2001)	Embaçamento São Paulo	50 a 256	0,101 a 0,666
Goya (2011)	Embaçamento São Paulo	37 a 503	0,0405 a 0,4947

Os valores mais altos de taxa de sedimentação encontrados neste trabalho $0,32 \text{ cm.ano}^{-1}$ e $0,40 \text{ cm.ano}^{-1}$ foram inferiores a qualquer taxa de sedimentação calculada em regiões estuarinas (Wilken et al., 1986; Saito et al., 2001a; Sanders et al., 2006; Luiz-Silva et al., 2012).

Neste trabalho, a maior taxa de sedimentação atual de $0,32 \text{ cm.ano}^{-1}$ foi encontrada no local mais raso entre os demais testemunhos, 121 m, e basicamente arenoso, NAP-62. As maiores taxas de sedimentação estão então relacionadas a regiões com maior proximidade de fontes de materiais terrígenos e com alta hidrodinâmica.

Quando se trata das regiões mais profundas e com baixa hidrodinâmica, os valores das taxas de sedimentação diminuem, assim como ocorre nos testemunhos deste trabalho, NAP-63, NAP-67 (fase 1) e NAP-68. Tessler (2001) relatou taxas de sedimentação relativamente baixas pelo método do ^{210}Pb ($0,101 \text{ cm.ano}^{-1}$). Entretanto, este autor calculou taxas de sedimentação em testemunhos de profundidades de até 256 m e assim não

verificou taxas de sedimentações mais baixas como as observadas neste trabalho, $0,049 \text{ cm.ano}^{-1}$ e $0,077 \text{ cm.ano}^{-1}$.

A menor taxa de sedimentação ($0,0405 \text{ cm.ano}^{-1}$) encontrada por Goya (2011) era referente ao testemunho mais profundo (503 m) e foi semelhante ao menor valor encontrado neste trabalho ($0,049 \text{ cm.ano}^{-1}$) no NAP-63.

Verificações de maiores taxas de sedimentação em locais mais próximos a costa e menores taxas de sedimentação em pontos mais distantes da costa, também foram observados na mesma área de estudo por outros autores (Figueira et al., 2004; Goya, 2011).

Em geral, foi confirmada a tese que a margem Sudoeste do Atlântico é marcada por baixas taxas de sedimentação. Mahiques et al. (2011) encontraram as maiores taxas de sedimentação em sistemas costeiros de baixa energia, em zonas de ressurgência e na maioria das vezes sob influência de potenciais fontes de material terrígeno, como o Rio Paraíba do Sul e Rio da Prata.

Altas taxas de sedimentação calculadas pelo método do ^{210}Pb , quando quase todo o $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ está acumulado nos primeiros centímetros do testemunho, podem ser explicadas por contínuas atividades de mistura por organismos. Isto pode aparentemente acelerar a taxa de acumulação para um radioisótopo de meia-vida curta (^{210}Pb) e minimamente afetar radionuclídeos de meia-vida longa (^{226}Ra) (Koide et al., 1976). Assim, considerando que já foi relatado um comportamento fora do padrão exponencial nas primeiras camadas do NAP-62, juntamente ao fato da alta taxa de sedimentação encontrada, é de se supor que esta região é suscetível a um grande processo de mistura. A suposta alta intensidade nos processos de mistura no NAP-62 provavelmente impedem uma boa datação do testemunho.

Existe uma diferença significativa em termos da taxa de sedimentação quando se compara a plataforma interna e média à plataforma externa e talude superior. O fundo oceânico em profundidades maiores que 140 m é caracterizado por certa rugosidade e baixas taxas de sedimentação, como reflexo da efetividade da passagem da Corrente do Brasil em trabalhar os sedimentos da plataforma externa e talude superior (Silveira et al., 2000). Quando se aprofunda ainda mais os locais de estudo pode-se alterar a influência das correntes marinhas devido o alcance da Corrente Intermediária de Contorno Oeste (NAP-63) e da Corrente Profunda do Atlântico Norte (NAP-68).

Mahiques et al. (2011) destacou a latitude de 25°S (ao norte da Ilha de São Sebastião), a partir da qual a taxa de sedimentação decresce abruptamente. Esta região representa o limite da influência dos sedimentos de origem do Rio da Prata

(Campos et al., 2008; Mahiques et al., 2008). As taxas mais baixas foram encontradas na plataforma externa e talude superior. Os pesquisadores identificaram a forte dependência do sistema de correntes de plataforma, com ênfase no aporte terrígeno oriundo do Rio da Prata, transportado através da Corrente Costeira do Brasil e da dinâmica da Corrente do Brasil – Corrente de Contorno Intermediária nos processos sedimentares. Da mesma forma, as menores taxas de sedimentação foram vistas nos NAP-63 e NAP-68, já na região do talude superior.

A taxa de sedimentação do NAP-67 foi maior que as do NAP-63 e NAP-68, talvez reflexo da interface entre duas correntes, a Corrente do Brasil e a Corrente Intermediária de Contorno Oeste, em sentidos opostos, aumentando a taxa de sedimentação, assim como verificado em uma batimetria semelhante por Mahiques et al. (2011).

O modelo de datação CRS é relativamente insensível a processos de mistura (Appleby e Oldfield, 1992) e possíveis picos não alteram os resultados substancialmente, sendo assim o melhor método para o NAP-62. Nos demais testemunhos, NAP-63, NAP-67 e NAP-68, não foram identificados indícios de processos de mistura, o que facilitaria a utilização do modelo CIC.

Ambientes que têm maior teor de sedimentos finos, geralmente são sistemas de menor energia e apresentam processos restritos de mistura vertical. Deste modo, há pouco oxigênio nos sedimentos, o que tende a diminuir a quantidade de organismos bentônicos e a consequente bioturbação, como poderia ser o caso dos testemunhos NAP-63, NAP-67 e NAP-68. Já locais com sedimentos grossos, como areia, têm maior fluxo de água, maior quantidade de oxigênio e um intenso processo de bioturbação (Al-Ghadban et al., 1998), como visto no testemunho NAP-62.

5.9. Taxa de mistura

As taxas de mistura (D) foram calculadas para cada testemunho usando a taxa de sedimentação do modelo CIC e CRS da superfície (item 1.4). Os resultados são apresentados na TAB. 52.

TABELA 52 – Taxas de mistura da superfície (D) pela equação que leva em conta a taxa de sedimentação (S) do modelo CIC e CRS, e a profundidade da coluna d'água.

Testemunhos sedimentares	D (cm ² .ano ⁻¹)	D (cm ² .ano ⁻¹)	D (cm ² .kano ⁻¹)
	pelo S do CIC	pelo S do CRS	pela profundidade
NAP-62	7,2	6,8	2,3
NAP-63	2,0	2,0	0,09
NAP-67	3,4	3,3	0,14
NAP-68	2,7	2,3	0,04

Os valores de taxas de misturas encontrados corroboram com os fatos abordados anteriormente, o NAP-62 apresentando o maior valor de taxa de mistura tanto pelo cálculo pela taxa de sedimentação (7,2 cm².ano⁻¹) e pela profundidade (2,3 cm².kano⁻¹), em seguida do NAP-67 (3,4 cm².ano⁻¹ e 0,14 cm².kano⁻¹, respectivamente). O valor da taxa de mistura com relação à taxa de sedimentação (pelo modelo CIC ou CRS) foi maior para o NAP-68 (2,7 cm².ano⁻¹), porém com relação a profundidade foi maior para o NAP-63 (0,09 cm².ano⁻¹). Novamente, esta incongruência observada da taxa de mistura calculada pela profundidade e pela taxa de sedimentação entre o NAP-68 e NAP-63 é uma consequência da já levantada suposição da diferença nos fatores hidrodinâmicos atuantes no NAP-63 com relação aos demais testemunhos.

6. CONCLUSÕES

A partir do estudo das concentrações de atividade dos radionuclídeos - ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb - juntamente aos dados de granulometria e concentração de metais, foram possíveis discussões sobre a paleoceanografia dos locais de coleta dos testemunhos sedimentares.

As análises dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb pelo método radioquímico de separação sequencial com contagem α e β total em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo foram considerados adequados para o estudo de materiais sedimentares de testemunhos sedimentares marinhos cujas quantidades de massa de amostra por intervalo de profundidade quase sempre são limitadas e cujas concentrações dos analitos são quase sempre em níveis traço.

Os métodos geocronológicos pelo ^{210}Pb , CIC e CRS, mostraram-se apropriados para a determinação das taxas de sedimentação locais e idades das fatias sedimentares de cada testemunho.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando o aprimoramento deste trabalho e o estudo do comportamento dos respectivos radionuclídeos, sugere-se que as análises desses isótopos sejam feitas nas diferentes frações sedimentares separadamente.

Para a melhora da resolução de alguns testemunhos cujas taxas de sedimentação são relativamente pequenas, sugere-se que haja uma diminuição do intervalo de profundidade entre amostras analisadas principalmente para porções mais próximas ao topo do testemunho.

Devido à interdependência dos processos oceanográficos sugere-se a vinculação dos dados aqui obtidos com diferentes informações, como porosidade, umidade, densidade, composição de fauna bentônica, dinâmica geofísica, concentração e composição de matéria orgânica, concentração de óxidos de Mn e Fe, concentração de outros metais, geoquímica local, fontes hidrotermais e de descarga de água subterrânea e taxas de precipitação atmosférica.

O pico anômalo, substancialmente de ^{226}Ra (^{226}Ra em excesso), observado no testemunho NAP-68 entre as profundidades 20 e 25 cm, é de grande importância científica. Os processos ambientais causadores do pico anômalo de ^{226}Ra observado devem ser mais detalhadamente pesquisados dado sua importância paleoecológica.

APÊNDICE A - Estimativas das incertezas

As incertezas de uma função (f) qualquer com variáveis de entrada não correlacionadas cuja medição seja indireta, se propagam nas grandezas conhecidas, através da fórmula geral da lei de propagação de incertezas:

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \dots} \quad (29)$$

Equação 24 - Incerteza de uma função f qualquer com variáveis não correlacionadas

As contagens realizadas por detectores de radiação seguem a distribuição de Poisson, onde o desvio padrão das contagens (N) segue a seguinte expressão:

$$\sigma_N = \sqrt{N} \quad (30)$$

Equação 25 - Incerteza seguindo distribuição de Poisson

Estatisticamente a distribuição segue uma gaussiana e somente é utilizada quando a média das contagens for maior que 100.

A incerteza da concentração de atividade calculada para o ^{226}Ra é:

$$\sigma_{A(^{226}\text{Ra})} = A(^{226}\text{Ra}) \times \sqrt{\frac{\sigma_{Rn}^2 + \sigma_{Bg}^2}{(Rn - Bg)^2} + \left(\frac{\sigma_{RQ}}{RQ}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Ef \alpha(Ra-226)}}{Ef \alpha(Ra-226)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{fabs}}{fabs}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{(1 - e^{-\lambda t})}{(1 + k(1 - e^{-\lambda t}))} \times \sigma_k\right)^2 + \left(\frac{k \times t \times e^{-\lambda t}}{(1 + k(1 - e^{-\lambda t}))} \times \sigma_\lambda\right)^2 + \left(\frac{k \times \lambda \times e^{-\lambda t}}{(1 + k(1 - e^{-\lambda t}))} \times \sigma_t\right)^2} \quad (31)$$

Equação 26 - Incerteza combinada da atividade de ^{226}Ra

Neste trabalho, foi considerado $\sigma_t = \text{zero}$.

A incerteza da concentração de atividade calculada para o ^{228}Ra é:

$$\sigma_{A(^{228}\text{Ra})} = \sqrt{\left(\frac{Rn - Bg}{60 \times RQ \times Ef_{\beta(Ra-228)} \times Q}\right)^2 \times \left[\frac{\sigma_{Rn}^2 + \sigma_{Bg}^2}{(Rn - Bg)^2} + \left(\frac{\sigma_{RQ}}{RQ}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_Q}{Q}\right)^2\right] + \left(\frac{Ef_{\beta(Ra-226)} \times A(Ra - 226)}{Ef_{\beta(Ra-228)}}\right)^2 \times \left[\left(\frac{\sigma_{Ef_{\beta(Ra-226)}}}{Ef_{\beta(Ra-226)}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A(Ra-226)}}{A(Ra - 226)}\right)^2\right] + A(Ra - 228)^2 \times \left(\frac{\sigma_{Ef_{\beta(Ra-228)}}}{Ef_{\beta(Ra-228)}}\right)^2} \quad (32)$$

Equação 27 - Incerteza combinada da atividade de ^{228}Ra

A incerteza da concentração de atividade calculada para o ^{210}Pb é:

$$\sigma_{A(^{210}\text{Pb})} = A(^{210}\text{Pb}) \times \sqrt{\frac{\sigma_{Rn}^2 + \sigma_{Bg}^2}{(Rn - Bg)^2} + \left(\frac{\sigma_{RQ}}{RQ}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Ef_{\beta(Pb-210)}}}{Ef_{\beta(Pb-210)}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{e^{-\lambda t} \times t}{(1 - e^{-\lambda t})} \times \sigma_{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{e^{-\lambda t} \times \lambda}{(1 - e^{-\lambda t})} \times \sigma_t\right)^2} \quad (33)$$

Equação 28 - Incerteza combinada da atividade de ^{210}Pb

Onde:

$$\sigma_{Rn} = \sqrt{\frac{Rn}{T_{Rn}}} \quad (34)$$

Equação 29 - Incerteza das atividades obtidas

Valores diretamente dados pelo software Berthold 770 2/5 AMS. Onde: T_{Rn} é o tempo de contagem das amostras.

$$\sigma_{Bg} = \sqrt{\frac{Bg}{T_{Bg}}} \quad (35)$$

Equação 30 - Incerteza da atividade de fundo

Onde: T_{Bg} é o tempo de contagem da radiação de fundo dos brancos das amostras.

$$\sigma_{RQ} = RQ \times \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_{rec}}}{m_{rec}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{m_{carr}}}{m_{carr}}\right)^2} \quad (36)$$

Equação 31 - Incerteza do rendimento químico

Onde: m_{rec} é a massa recuperada do carregador e m_{carr} é a massa do carregador adicionado inicialmente. A contribuição da incerteza dos componentes nos procedimentos de pesagem é: calibração da balança, flutuações das condições ambientais e as incertezas associadas a massas. Pode-se supor que a incerteza padrão na determinação da massa é $\sigma_m = 2 \times 10^{-4}$ g (Eurachem, 2012).

$$\sigma_{Ef_{\alpha}(Ra-226)} = \sqrt{\frac{\sigma_{Rn_{Pad}(Am-241)}^2 + \sigma_{Bg}^2}{(Rn_{Pad}(Am-241) - Bg)^2} + \left(\frac{\sigma_{A_{PadCorr}(Am-241)}}{A_{PadCorr}(Am-241)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{RQ}}{RQ}\right)^2} \quad (37)$$

Equação 32 - Incerteza da eficiência α para ^{226}Ra

$$\sigma_{Ef_{\beta}(Ra-226)} = \sqrt{\frac{\sigma_{Rn_{Pad}(Ra-226)}^2 + \sigma_{Bg}^2}{(Rn_{Pad}(Ra-226) - Bg)^2} + \left(\frac{\sigma_{A_{PadCorr}(Ra-226)}}{A_{PadCorr}(Ra-226)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{RQ}}{RQ}\right)^2} \quad (38)$$

Equação 33 - Incerteza da eficiência β para ^{226}Ra

$$\sigma_{Ef_{\beta}(Ra-228)} = \sqrt{\frac{\sigma_{Rn_{Pad}(Ra-228)}^2 + \sigma_{Bg}^2}{(Rn_{Pad}(Ra-228) - Bg)^2} + \left(\frac{\sigma_{A_{PadCorr}(Ra-228)}}{A_{PadCorr}(Ra-228)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{RQ}}{RQ}\right)^2} \quad (39)$$

Equação 34 - Incerteza da eficiência β para ^{228}Ra

$$\sigma_{Ef\beta(Pb-210)} = \sqrt{\frac{\sigma_{Rn_{Pad}(Pb-210)}^2 + \sigma_{Bg}^2}{(Rn_{Pad}(Pb-210) - Bg)^2} + \left(\frac{\sigma_{A_{PadCorr}(Pb-210)}}{A_{PadCorr}(Pb-210)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{RQ}}{RQ}\right)^2} \quad (40)$$

Equação 35 - Incerteza da eficiência para ^{210}Pb

$$\sigma_{Rn_{Pad}} = \sqrt{\frac{Rn_{Pad}}{T_{Rn_{Pad}}}} \quad (41)$$

Equação 36 - Incerteza da contagem dos padrões

$$\sigma_{A_{Pad}} = \sqrt{\sigma_{A_{Pad_certificada}}^2 + \sigma_{pesagens}^2} \quad (42)$$

Equação 37 - Incerteza da atividade dos padrões

Onde: $\sigma_{A_{pad_certificada}}$ é a incerteza da atividade do padrão certificada.

$$\sigma_{pesagens} = \frac{\sigma_{média}}{\sqrt{n}} \quad (43)$$

Equação 38 - Incerteza das pesagens

$$\sigma_{LD} = \sqrt{\left(\frac{4,66 \times \sqrt{Rn}}{Tc \times Ef \times RQ \times Q}\right)^2 \times \left[\left(\frac{\sigma_{Rn}}{4,66 \times Rn}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Tc}}{Tc}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Ef}}{Ef}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{RQ}}{RQ}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_Q}{Q}\right)^2 \right]} \quad (44)$$

Equação 39 - Incerteza da atividade mínima detectável

A incerteza amostral da média levando em consideração que os dados foram feitos em triplicata foi obtida através da fórmula descrita a seguir:

$$s_x^- = \frac{\sqrt{\sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2 + \dots + \sigma_{x_N}^2}}{N} \quad (45)$$

Equação 40 - Incerteza amostral da média

Apesar de detalhar o cálculo das incertezas propagadas, os valores dos erros por fim escolhidos foram na grande maioria dos casos, os resultados dos desvios padrão das amostras em replicata, que se mantiveram mais conservadores.

Os valores calculados das incertezas propagadas (IP) e os desvios padrões das replicatas encontram-se nas tabelas do **APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos.**

APÊNDICE B – Dados de granulometria

(dados fornecidos pelo IOUSP)

TABELA 53 - Conteúdo de argila (%), silte (%), areia (%) e silte + argila (%) nas amostras de sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-62

NAP-62				
Intervalo de profundidade	Argila %	Silte %	Areia %	Silte + Argila %
0-1 cm	1,10	29,30	69,60	30,40
4-5 cm	1,40	28,50	70,00	29,90
8-9 cm	0,80	17,60	81,60	18,40
12-13 cm	1,10	24,50	74,40	25,60
16-17 cm	1,50	32,20	66,30	33,70
20-21 cm	1,00	19,90	79,10	20,90
24-25 cm	1,10	26,90	72,00	28,00
27-28 cm	1,30	30,30	68,40	31,60

TABELA 54 - Conteúdo de argila (%), silte (%), areia (%) e silte + argila (%) nas amostras de sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-63

NAP-63				
Intervalo de profundidade	Argila %	Silte %	Areia %	Silte + Argila %
0-1 cm	2,9	60,2	36,9	63,1
4-5 cm	3,0	64,0	33,0	67,0
8-9 cm	4,0	74,8	21,2	78,8
12-13 cm	7,6	81,2	11,2	88,8
16-17 cm	7,6	78,4	14,0	86,0
20-21 cm	9,9	72,9	17,2	82,8
24-25 cm	9,3	71,2	19,5	80,5
28-29 cm	9,0	65,5	25,5	74,5
32-33 cm	8,1	71,8	20,1	79,9
34-35 cm	8,9	64,5	26,6	73,4

TABELA 55 - Conteúdo de argila (%), silte (%), areia (%) e silte + argila (%) nas amostras de sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-67

NAP-67				
Intervalo de profundidade	Argila %	Silte %	Areia %	Silte + Argila %
0-1 cm	3,8	69,6	26,3	73,5
3-4 cm	2,5	43,8	53,7	46,3
7-8 cm	2,3	42,1	55,6	44,4
11-12 cm	3,6	44,7	51,6	48,2
15-16 cm	4,5	50,8	44,7	55,3
19-20 cm	3,7	60,7	35,6	64,4
23-24 cm	4,1	50,6	45,2	54,8
26-28 cm	3,9	46,9	49,2	50,8
31-32 cm	2,7	39,9	57,4	42,6
35-36 cm	4,1	42,5	53,5	46,5
39-40 cm	5,3	56,9	37,8	62,2

TABELA 56 - Conteúdo de argila (%), silte (%), areia (%) e silte + argila (%) nas amostras de sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-68

NAP-68				
Intervalo de profundidade	Argila %	Silte %	Areia %	Silte + Argila %
1-2 cm	1,38	58,47	40,15	59,85
3-4 cm	1,58	65,75	32,67	67,33
7-8 cm	2,59	80,59	16,82	83,18
11-12 cm	2,82	77,79	19,39	80,61
15-16 cm	2,14	54,91	41,16	57,05
19-20 cm	3,00	70,24	26,05	73,25
23-24 cm	1,79	40,90	57,30	42,70
27-28 cm	2,38	39,61	54,72	41,99
31-32 cm	1,99	34,38	63,01	36,37
35-36 cm	2,43	43,36	52,49	45,79
39-40 cm	2,02	43,44	54,54	45,46

APÊNDICE C – Dados das atividades de concentração dos radionuclídeos

TABELA 57 - Média aritmética das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ em cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho, NAP-62. A: atividade do radionuclídeo; DP: 1 desvio padrão; IP: incerteza propagada; N: número amostral

NAP-62	$A^{226}\text{Ra}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{228}\text{Ra}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (Bq.kg ⁻¹)		
	A	±	DP	IP	N	A	±	DP	IP	N	A	±	DP	IP	N	A	±	DP
Intervalo de profundidade																		
0-1 cm	25	±	11	0,6	3	21	±	7	0,9	3	181	±	17	1,5	3	156	±	20
4-5 cm	16	±	7	0,4	3	19	±	4	0,6	3	203,0	±	2,0	1,9	3	187	±	8
8-9 cm	16,8	±	1,0	0,3	3	16,8	±	1,0	0,6	3	149	±	12	1,5	3	132	±	12
12-13 cm	13,9	±	2,7	0,3	3	18	±	4	0,4	3	104	±	8	0,3	3	90	±	9
16-17 cm	22	±	9	0,5	3	27	±	7	0,8	3	90	±	22	1,2	3	68	±	24
20-21 cm	15,2	±	2,2	0,3	3	25,8	±	1,6	0,7	3	52,7	±	0,9	0,8	3	37,6	±	2,4
24-25 cm	16	±	4	0,3	3	20,0	±	2,0	0,5	3	20,2	±	2,2	1,0	2	4	±	5
27-28 cm	19	±	5	0,4	3	23	±	6	0,7	3	23,8	±	3,3	0,8	3	5	±	6

TABELA 58 - Média aritmética das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ em cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho, NAP-63. A: atividade do radionuclídeo; DP: 1 desvio padrão; IP: incerteza propagada; N: número amostral

NAP-63	$A^{226}\text{Ra}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{228}\text{Ra}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (Bq.kg ⁻¹)		
	A	±	DP	IP	N	A	±	DP	IP	N	A	±	DP	IP	N	A	±	DP
Intervalo de profundidade																		
0-1 cm	43,5	±	1,8	0,7	2	18,4	±	2,4	1,3	2	1.003	±	27	7,7	3	960	±	27
4-5 cm	39	±	7	0,7	3	21	±	7	1,0	3	130,2	±	2,4	1,6	3	92	±	7
8-9 cm	51	±	4	0,9	3	24	±	7	1,4	3	57,0	±	1,6	1,0	3	6	±	4
12-13 cm	52	±	10	1,0	3	17,9	±	1,7	1,6	3	53	±	5	0,9	3	0	±	11
16-17 cm	50,5	±	1,8	0,8	3	20	±	9	1,4	3	55,5	±	1,1	1,1	3	5,0	±	2,1
20-21 cm	39,0	±	1,0	0,7	3	23	±	6	1,2	3	37,1	±	3,3	0,8	3	-1,9	±	3,5
24-25 cm	38	±	4	0,6	2	20,7	±	2,0	1,0	2	34	±	7	1,0	3	-4	±	8
28-29 cm	33,2	±	0,8	0,6	3	23	±	5	1,1	3	28	±	5	0,8	2	-6	±	5
32-33 cm	30	±	6	0,6	3	22,3	±	2,2	0,9	3	32	±	4	0,8	3	2	±	7
34-35 cm	32,3	±	0,6	0,6	2	18	±	10	0,9	2	32	±	10	1,0	3	0	±	10

TABELA 59 - Média aritmética das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ em cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho, NAP-67. A: atividade do radionuclídeo; DP: 1 desvio padrão; IP: incerteza propagada; N: número amostral

NAP-67	$A^{226}\text{Ra}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{228}\text{Ra}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (Bq.kg ⁻¹)		
	Intervalo de profundidade	A	±	DP	IP	N	A	±	DP	IP	N	A	±	DP	IP	N	A	±
0-1 cm	40,7	±	0,9	0,8	3	17	±	7	1,2	3	943	±	34	7,1	3	902	±	34
4-5 cm	29,7	±	2,8	0,5	3	17	±	6	0,9	3	262	±	18	2,5	3	232	±	18
8-9 cm	25,4	±	2,1	0,5	3	18	±	5	0,8	3	123	±	11	1,3	3	98	±	11
12-13 cm	28,9	±	2,3	0,5	4	21,3	±	3,0	0,9	4	58	±	6	1,1	4	29	±	6
16-17 cm	24	±	5	0,5	4	20	±	4	0,9	4	46	±	4	0,9	4	22	±	6
20-21 cm	25,9	±	3,1	0,5	3	19,7	±	2,7	0,8	3	41	±	4	0,9	3	16	±	5
21-22 cm	28	±	6	0,6	3	24,3	±	1,5	1,0	3	32,3	±	1,7	1,1	3	5	±	6
24-25 cm	32,6	±	3,2	0,7	3	25	±	6	1,0	3	37	±	4	0,9	3	4	±	5
28-29 cm	32	±	4	0,6	3	25,5	±	1,9	1,0	3	24	±	5	1,2	3	-8	±	6
32-33 cm	26,8	±	2,8	0,6	3	31	±	11	1,1	3	27,4	±	2,1	0,8	3	0,7	±	3,4
36-37 cm	25	±	4	0,6	3	22,9	±	3,2	0,9	3	26,0	±	3,4	0,8	3	1	±	5
40-41 cm	25,1	±	2,8	0,5	3	22	±	6	0,9	3	27	±	6	1,1	3	2	±	6
42-43 cm	33	±	7	0,6	3	22,0	±	1,1	1,0	2	32	±	4	0,8	3	-1	±	8

TABELA 60 - Média aritmética das concentrações de atividade do ^{226}Ra , ^{228}Ra , $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ em cada intervalo de profundidade do testemunho sedimentar marinho, NAP-68, com nível de significância de 0,05. A: atividade do radionuclídeo; DP: 1 desvio padrão; IP: incerteza propagada; N: número amostral

NAP-68	$A^{226}\text{Ra}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{228}\text{Ra}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (Bq.kg ⁻¹)					$A^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ (Bq.kg ⁻¹)				
	Intervalo de profundidade	A	±	DP	IP	N	A	±	DP	IP	N	A	±	DP	IP	N	A	±	DP	
0-1 cm	44,2	±	1,4	0,8	3	27	±	9	1,3	3	2.073	±	21	18,2	3	2.029	±	21		
4-5 cm	42	±	8	0,8	3	28,3	±	2,3	1,4	3	256	±	9	2,9	3	213	±	12		
8-9 cm	38,9	±	2,6	0,8	3	23	±	8	1,3	3	119	±	8	1,6	3	80	±	8		
12-13 cm	45,3	±	2,7	0,8	2	24,8	±	2,6	1,3	2	45,8	±	2,7	0,9	2	1	±	4		
16-17 cm	48	±	6	1,0	3	30	±	4	1,7	3	53,3	±	1,2	1,1	3	6	±	7		
20-21 cm	154	±	9	2,7	3	45	±	21	4,6	3	110	±	16	1,5	3	-43	±	18		
24-25 cm	70,2	±	1,4	1,4	3	23,8	±	2,7	2,3	3	75,9	±	2,1	1,3	3	5,7	±	2,3		
28-29 cm	45	±	7	1,1	2	32	±	7	1,5	2	41,0	±	3,1	0,9	3	-4	±	8		
32-33 cm	48,6	±	3,2	1,1	2	30	±	7	1,7	2	41	±	4	0,8	3	-7	±	5		
36-37 cm	39	±	11	1,2	2	22,1	±	2,4	1,8	3	39,6	±	1,3	1,0	3	1	±	11		
40-41 cm	42,4	±	1,9	1,2	3	27,4	±	1,7	1,7	3	42,3	±	2,7	1,0	3	-0,1	±	3,3		

APÊNDICE D – Dados de metais

(dados fornecidos pelo Laboratório de Química Inorgânica Marinha – LAQIMAR - do IOUSP com supervisão do Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira)

TABELA 61 - Concentrações de bário (Ba), estrôncio (Sr) e vanádio (V) nos sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-62

NAP-62 Intervalo de profundidade	Ba (mg.kg ⁻¹)			Sr (mg.kg ⁻¹)			V (mg.kg ⁻¹)		
	C	±	σ	C	±	σ	C	±	σ
0-1 cm	190,6	±	1,8	304,6	±	4,0	30,1	±	0,4
4-5 cm	183,6	±	1,5	283,8	±	1,3	31,2	±	0,1
8-9 cm	186,6	±	1,8	286,4	±	2,7	30,9	±	0,5
12-13 cm	180,7	±	2,0	287,1	±	2,8	33,4	±	0,3
16-17 cm	177,7	±	1,2	287,1	±	0,4	35,4	±	0,1
20-21 cm	182,8	±	0,6	300,8	±	0,6	36,0	±	0,1
24-25 cm	177,8	±	2,3	293,2	±	2,8	35,9	±	0,5
27-28 cm	169,7	±	1,6	292,9	±	2,6	39,8	±	0,2

TABELA 62 - Concentrações de bário (Ba), estrôncio (Sr) e vanádio (V) nos sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-63

NAP-63 Intervalo de profundidade	Ba (mg.kg ⁻¹)			Sr (mg.kg ⁻¹)			V (mg.kg ⁻¹)		
	C	±	σ	C	±	σ	C	±	σ
0-1 cm	203,1	±	3,2	321,2	±	4,5	54,8	±	1,0
4-5 cm	211,7	±	1,4	315,4	±	3,9	60,4	±	0,5
8-9 cm	216,2	±	0,7	327,2	±	2,2	61,1	±	0,3
12-13 cm	217,3	±	0,9	336,8	±	1,8	58,3	±	0,4
16-17 cm	222,2	±	0,6	358,0	±	0,6	55,2	±	0,7
20-21 cm	221,0	±	2,8	380,9	±	2,1	56,2	±	0,4
24-25 cm	206,4	±	2,9	389,3	±	2,7	52,4	±	0,7
28-29 cm	228,1	±	1,3	422,2	±	4,6	51,0	±	0,8
32-33 cm	230,8	±	3,0	426,6	±	1,0	47,6	±	0,4
34-35 cm	231,6	±	2,6	458,5	±	2,7	52,7	±	0,2

TABELA 63 - Concentrações de bário (Ba), estrôncio (Sr) e vanádio (V) nos sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-67

Intervalo de profundidade	Ba (mg.kg ⁻¹)			Sr (mg.kg ⁻¹)			V (mg.kg ⁻¹)		
	C	±	σ	C	±	σ	C	±	σ
0-1 cm	210,7	±	0,9	211,1	±	1,5	72,7	±	0,4
3-4 cm	207,2	±	2,3	214,0	±	1,9	73,5	±	0,7
7-8 cm	200,4	±	0,7	224,0	±	3,2	73,0	±	0,3
11-12 cm	206,3	±	1,4	222,3	±	0,7	74,3	±	0,1
15-16 cm	203,2	±	1,1	231,0	±	1,0	72,6	±	0,4
19-20 cm	198,0	±	2,1	219,1	±	1,4	65,9	±	0,6
23-24 cm	204,3	±	1,4	221,8	±	0,8	73,0	±	0,1
26-28 cm	205,4	±	1,0	227,1	±	2,0	71,5	±	0,6
31-32 cm	209,2	±	2,0	231,3	±	0,9	71,8	±	0,7
35-36 cm	200,7	±	1,7	220,6	±	1,3	70,1	±	0,4
39-40 cm	203,6	±	0,7	224,5	±	1,5	69,6	±	0,5

TABELA 64 - Concentrações de bário (Ba), estrôncio (Sr) e vanádio (V) nos sedimentos do testemunho sedimentar marinho NAP-68

Intervalo de profundidade	Ba (mg.kg ⁻¹)			Sr (mg.kg ⁻¹)			V (mg.kg ⁻¹)		
	C	±	σ	C	±	σ	C	±	σ
1-2 cm	234,2	±	1,4	252,3	±	1,2	71,6	±	0,4
3-4 cm	243,6	±	1,0	244,7	±	0,8	71,9	±	0,6
7-8 cm	251,1	±	2,8	249,8	±	1,5	72,4	±	0,8
11-12 cm	256,9	±	2,4	252,5	±	0,6	71,0	±	0,6
15-16 cm	260,8	±	1,1	258,4	±	2,4	70,1	±	0,5
19-20 cm	268,4	±	0,9	251,8	±	0,8	69,7	±	0,6
23-24 cm	257,3	±	1,4	258,3	±	3,2	65,9	±	0,6
27-28 cm	252,0	±	1,7	269,3	±	2,3	68,8	±	0,3
31-32 cm	263,7	±	2,1	274,4	±	1,8	64,4	±	0,1
35-36 cm	268,6	±	0,4	285,6	±	2,2	67,5	±	0,2
39-40 cm	253,4	±	0,5	279,3	±	0,9	64,0	±	1,0

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-GHADBAN, A.N.; ABDALI, F.; MASSOUD, M.S. Sedimentation rate and bioturbation in the Arabian Gulf. **Environment International**, v. 24, p. 23-31, 1998.

ALMEIDA, F.F.M. The system of continental rifts bordering the Santos Basin, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciência**, v. 48, p. 15-26, 1976.

ANDERSON, R.F; BOPP, R.F; BUESSELER, K.O.; BISCAYE, P.E. Mixing of particles and organic constituents in sediments from the continental shelf and slope off Cape Cod: SEEP – I results. **Continental Shelf Research**, v. 8, n. 5-7, p. 925-946, 1988.

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

APPLEBY, P.G.; OLDFIELD, F.; THOMPSON, R., HUTTUNNEN, P., TOLONEN, K. ^{210}Pb dating of annually laminated lake sediments from Finland. **Nature** 280. p. 53-55, 1979.

APPLEBY, P.G.; OLDFIELD, F. Applications of ^{210}Pb to sedimentation studies. In: M. Ivanovich; R.S. Harmon (eds.), **Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine & Environment Sciences**, Oxford University Press, p. 731-778, 1992.

BACON, M.P.; SPENCER, D.W.; BREWER, P.G. $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ disequilibria in seawater and suspended particulate matter. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 32, p. 277-296, 1976.

BALISTRIERI, L.S.; MURRAY, J.W. The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: The influence of Mn oxides in metal adsorption. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 2235-2243, 1986.

BARCELLOS, R.L. **Processo sedimentar atual e a distribuição da matéria orgânica sedimentar (C, N e S) do Canal de São Sebastião (SP) e plataforma continental adjacente**. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 187 p., 2000.

BARCELLOS, R.L.; FURTADO, V.V. Processo sedimentar atual e a distribuição de carbono e nitrogênio orgânicos no Canal de São Sebastião (SP) e plataforma continental adjacente. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 47, p. 207-221, 1999.

BARNES, C.E.; COCHRAN, J.K. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 97, p. 94-101, 1990.

BARRELL, J. Rhythms and the measurement of geologic time. **Geological Society America Bulletin**, v. 28, p. 745-904, 1917.

BASKARAN, M.; NIX, J.; KUYPER, C.; KARUNAKARA, N. Problems with the dating of sediment core using excess ^{210}Pb in a freshwater system impacted by large scale watershed changes. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 138, p. 355-363, 2014.

BASU, A.R.; JOCOBSEN, S.B.; POREDA, R.J.; DOWLING, C.B.; AGGARWAL, P.K. Large groundwater strontium flux to oceans from the Bengal Basin and the marine strontium isotope record. **Science**, v. 293, p. 1470-1473, 2001.

BERTHOLD LB 770, **Operating Manual**. Germany. 2011.

BENNINGER, L.K.; LEWIS, D.M.; TUREKIAN, K.K. The use of natural ^{210}Pb as a heavy metal tracer in the river-estuarine system. In: Marine Chemistry in the Coastal Environment, **American Chemical Society Symposium Series**, v. 18, p. 202-210, 1975.

BINGHAM, N.H.; FRY, J.M. **Regression – Linear Models in Statistics**, Springer, v. 13, 284 p., 2010.

BLANCHARD, R.L.; OAKES, D. Relations between uranium and radium in coastal marine shells and their environment. **Journal of Geophysical Research**. v. 70, p. 2911-2921, 1965.

BLANTON, M.L.; GARDINER, W.W.; DIRKES, R.L. Environmental monitoring of Columbia River sediments: grain-size distribution and contamination association. Prepared for U.S. Department of Energy under contract of DE-ACO6-76RLO 1830, 53 p., 1995.

BOSTROM, K.; FISHER, D.E. Volcanogenic uranium, vanadium and iron in Indian Ocean sediments. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 11, n. 2, p. 95-98, 1971.

BOUDREAU, B.P. Is burial velocity a master parameter for bioturbation? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Elsevier Science Ltd, USA, v. 58, n. 4, p. 1243-1249, 1994.

BROECKER, W.S.; LI, H.; CROMWELL, J. Radium-226 and Radon-222: concentration in Atlantic and Pacific oceans. **Science**, v. 158, p. 1307-1310, 1967.

BROECKER, W.S.; PENG, T-H. **Tracers in the Sea**, Eldigio Press, Palisades, New York, 1982.

BUESSELER, K.O.; LIVINGSTON, H.D.; SHOLKOVITZ, E.R. $^{239,240}\text{Pu}$ and excess ^{210}Pb inventories along the shelf and slope of the northeast U.S.A. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 76, p. 10-22, 1985/86.

BURNETT, W. C.; AGGARWAL, P. K.; AURELI, A.; BOKNIEWICZ, H.; CABLE, J. E.; CHARETTE, M. A.; KONTAR, E.; KRUPA, S.; KULKARNI, K. M.; LOVELESS, A.; MOORE, W. S.; OBERDORFER, J. A.; OLIVEIRA, J.; OZYURT, N.; POVINEC, P.; PRIVITERA, A. M. G.; RAJAR, R.; RAMESSUR, R. T.; SHOLTEN, J.; STIEGLITZ, T.; TANIGUCHI, M.; TURNER, J. V. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. **Science of Total Environment**, v. 367, p. 498-543, 2006.

BURNETT, W.C.; CABLE, J.E.; CORBETT, D.R. Radon Tracing of Submarine Groundwater Discharge in Coastal Environments. **Land and Marine Hydrogeology**, p. 25-43, 2003.

CAMPOS, E.J.D.; MULKHERJEE, S.; PIOLA, A.R.; CARVALHO, F.M.S. A note on a mineralogical analysis of the sediments associated with the Plata River and Patos Lagoon outflows. **Continental Shelf Research**, v. 28, p. 1687-1691, 2008.

CARPENTER, R.; BENNETT, J.T.; PETERSON, M.L. ^{210}Pb activities in and fluxes to sediments of the Washington continental slope and shelf. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 1155-1172, 1981.

CASTRO-FILHO, B.M.; MIRANDA, L.B.; MIYAO, S.Y. Condições hidrodinâmicas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: variações sazonais e em média escala. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, v. 35, p. 135-151, 1987.

CEM CORPORATION. **Guia para digestão de amostras. Utilizando tubos Xpress e XP-1500. CEM Mars System. SUPERLAB Automação Analítica.** 10 p. Recebido por e-mail em fev. de 2015.

CERDA, C.; CASTRO, B.M. Hydrographic climatology of South Brazil Bight shelf Waters between São Sebastião (24° S) and Cabo São Tomé (22° S). **Continental Shelf Research**, v. 89, p. 5-14, 2014.

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

CHARETTE, M.A.; SCHOLTEN, J.C. Marine Chemistry special issue: The renaissance of radium isotopic tracers in marine processes studies. **Marine Geology**, v. 109, p. 185-187, 2008.

CHARETTE, M.A.; SHOLKOVITZ, E.R. Trace element cycling in a subterranean estuary. Part 2. Geochemistry of the pore water. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 70, p. 811-826, 2006.

CHOW, T.J.; GOLDBERG, E.D. On the marine geochemistry of barium. **Geochimica et Cosmochimica Acta.** Pergamon Press Ltd. Northern Ireland, v. 20, p. 192-198, 1960.

CONTI, L.A. **Aplicação de técnicas de geoprocessamento na caracterização de aspectos morfosedimentares do canal de São Sebastião, Litoral Norte do Estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 84 p., 1998.

CORRÊA, I.C.S. **Analyse morphostructurale et evolution paleogeographique de la plate-forme continentale Atlantique Sud Brésilienne (Rio Grande do Sul, Brésil)**. Tese (Doutorado) - Universidade de Bordeaux, França, 314 p., 1990 (*apud* Suguio, 2003).

CSUROS, M.; CSURIS, C. Environmental sampling and analysis for metal. Lewis Publishers, USA, 372 p., 2000

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

CURRAY, J.R. Late Quaternary history, continental shelves of the United States. In: **The Quaternary of the U.S.**, Princeton University Press, Princeton N.J. p. 723-735, 1965.

DYMOND, J.; SUESS, E.; LYLE, M. Barium in deep-sea sediment. A geochemical proxy for paleoproductivity. **Paleoceanography**, v. 7, n. 2, p. 163-181, 1992.

EAKINS, J.D. The ^{210}Pb technique for dating sediments and some applications. In: **Radioisotopes in sediment studies**. IAEA-TECDOC-298, International Atomic Energy Agency, Vienna, p. 31-47, 1983.

EMERY, K.O. Relict sediments on continental shelves of the world. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 52, n. 8, p. 445-464, 1968.

EMERY, K.O.; UCHUPI, E.; PHILLIPS, J.D.; BOWIN, C.O.; BUNCE, B.T.; KNOTT, S.T. Continental rise off Eastern North America. **American Association of Petroleum Geologist Bulletin**, v. 54, n. 1, p. 48-108, 1970.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 9310 – Gross alpha and gross beta**. Environmental Protection Agency, 1986.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3052 – Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**. Environmental Protection Agency, 1996.

EURACHEM. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. CITAC - Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry, p. 141, 2012

EVANS, R.D. **The Atomic Nucleus**. McGraw Hill, New York, 1972.

FIGUEIRA R.C.L.; TESSLER, M.G.; MAHIQUES M.M.; FUKAMOTO, M.M. Is there a technique for the determination of sedimentation rates based on calcium carbonate content? A comparative study on the Southeastern Brazilian Shelf. **Soils and Foundations**, Japanese Geotechnical Society, v. 47, p. 649–656, 2007.

FIGUEIRA, R.C.L.; TESSLER, M.G.; MAHIQUES, M.M.; ZANINI, K.; SAITO, R.T.; CUNHA, I.I.L. ^{210}Pb and ^{137}Cs levels in marine sediment samples from the southeastern coast of Brazil, South Atlantic area. In: International Congress of the International Radiation Protection Association, Madri, Espanha, v. 11, p. 23-28, 2004.

FÚLFARO, V.J.; SUGUIO, K.; PONÇANO, W.L. A gênese das planícies costeiras paulistas. In: **Congresso brasileiro de geologia**, 28, Porto Alegre – Anais. Porto Alegre: SBG, v. 3, p. 37-42, 1974 (*apud* Barcellos, 2000).

FURTADO, V.V. Contribuição ao estudo da sedimentação atual do Canal de São Sebastião. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 237 p., 1978.

FURTADO, V.V.; BONETTI FILHO, J.; RODRIGUES, M.; BARCELLOS, R.L. Aspectos de sedimentação no Canal de São Sebastião. In: **Relatório Técnicos do Instituto Oceanográfico** – USP, São Paulo, v. 43, p. 15-31. 1998

FURTADO, V.V.; MAHIQUES, M.M. Distribuição de sedimentos em regiões costeiras e plataforma continental de São Paulo. In: **IIo Simpósio sobre ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira: Síntese de Conhecimentos**. Academia de Ciências do Estado de São Paulo, Águas de Lindóia, Publicação ACIESP 71-I. p. 20-29, 1990 (*apud* Barcellos, 2000).

GILLULY, J. Distribution of mountain building in geologic time. *Geological Society of America Bulletin*, v. 60, p. 561-590, 1949.

GRADSTEIN, F.M.; OGG, J.G. SMITH, A.G. *A Geologic Time Scale 2004*, Cambridge University Press, p. 610, 2005.

GODOY, J.M. Methods for measuring radium isotopes: Gross alpha and beta counting. In: Part 3: Analytical Methods, In: **The environmental behaviour of radium**, IAEA, Vienna, v. 1, c.3-5, 1990. (Technical report series, 310).

GODOY, J.M.; SCHUTTELKOPF, H. Considerations about the ^{226}Ra gross alpha counting determination. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 111, p. 329-335, 1987.

GOLDBERG, E.D. Geochronology with ^{210}Pb . In: **Symposium on Radioactive Dating**. IAEA., Vienna, IAEA STI/PUB/68, p. 121-131, 1963.

GOLDBERG, E.D.; KOIDE, M. Rates of sediment accumulation in the Indian Ocean. In: **Earth Sciences and Meteoritics**, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, p. 90-102, 1963.

GOYA, S.C. **Taxa de sedimentação atual na plataforma continental centro-norte do Embaiamento de São Paulo**. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 164 p., 2011.

GRAYSON, R.P.; PLATER, A.J. An excess ^{226}Ra chronology for deep-sea sediments from Saanich Inlet, British Columbia. **Chemical Geology**, v. 244, n. 3-4, p. 646-633, 2007.

HENDERSON, G.M.; ANDERSON, R.F. The U-series toolbox for Paleoceanography, In: Uranium-Series Geochemistry, **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 52, p. 493-531, 2003.

HENDERSON, G.M.; LINDSAY, F.; SLOWEY, N.C. Variation in bioturbation with water depth on marine slopes: A study on slopes of the Little Bahamas Bank. **Marine Geology**, v. 160, n. 1-2, p. 105-118, 1999.

HERUT, B.; HORNUNG, H.; KROM, M.D; KRESS, N.; COHEN, Y. Trace metals in shallow sediments from the mediterranean coastal region of Israel. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, n. 12, p. 675-682, 1993.

HERUT, B.; SANDLER, A. Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. **Israel Oceanography & Limnological Research**, IOLR Report H18/2006, 2006.

HOLMES, C.W. **Short-lived isotopic chronometers – A means of measuring decadal sedimentary dynamics**. United States Geological Survey – USGS Science for a changing world, South Florida Information Access, Department of the Interior. Fact Sheet FS-073-98, 2 p., 1998.

HUANG, J.H.; HUANG, F.; EVANS, L.; GLAUSAUER, S. Vanadium: Global (bio)geochemistry. **Chemical Geology**, v. 417, p. 68-89, 2015.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Reference material - IAEA-315 - Radionuclides in marine sediment**, Vienna, 2 p., 2000.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry**. Technical Reports Series n° 1363, Vienna, 173 p., 2003a.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Reference sheet - Certified reference material - IAEA-385 - Natural and artificial radionuclides in sediment from the Irish Sea**. RS_IAEA-385_02.Rev.02/2013-09-25, Vienna, 5 p., 2003b.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008**, 20 p., 2010.

JANZER, V.J. Discordant Gross Radioactivity Measurements of Natural and Treated Waters. In. **Effluent and Environmental radiation surveillance**, Baltimore, p. 327-341, 1980.

JCGM - JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. **Evaluation of measurement data** – Guide to the expression of uncertainty in measurement, 134 p., 2008.

JIA, G.; JIA, J. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 106, p. 98-119, 2012.

JOHNSON, D.W. **Shore process and shoreline development**. Nova York: Wiley & Sons. 1919. Disponível em:< <https://archive.org/details/shoreprocessessh00johnuoft>> Acesso em: 21 abr. 2016.

KAUFMAN, A.; TRIER, R. M.; BROECKER, W. S.; FEELY, H. W. Distribution of ^{228}Ra in the world ocean. **Journal of Geophysical Research**, v. 78, p. 8827-8848, 1973.

KASTNER, M. Oceanic minerals: their origin, nature of their environment, and significance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, p. 3380-3387, 1999.

KLINKHAMMER, G.P.; PALMER, M.R. Uranium in the oceans: Where it goes and why. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, p. 1799-1806, 1991.

KNOLL, G.F. **Radiation Detection and Measurement**. John Wiley & Sons, Inc. 796 p., 1989.

KOIDE, M.; BRULAND, K.; GOLDBERG, E.D. ^{226}Ra chronology of a coastal marine sediment. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 31, p. 31-36. 1976.

KOIDE, M.; SOUTAR, A.; GOLDBERG, E.D. Marine geochronology with ^{210}Pb . **Earth and Planetary Science Letters**, North-Holland Publishing Company, v. 14, p. 442-446, 1972.

KOWSMANN, R.O.; COSTA, M.O.A. Sedimentação quaternária da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes. In: **REMAC PROJECT** (Final Report). Petrobrás, Rio de Janeiro, p. 1-55, 1979.

KU, T-L. The uranium-series methods of age determination. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**. v. 4, p. 347-379, 1976.

KUKAL, Z. **Geology of recent sediments**. Nova York: Academic Press. 1970.

LARSONNEUR, C.; BOUYASSE, P.; AUFFRET, J-P. The superficial sediments of the English Channel and its western approaches. **Sedimentology**, v. 29, p. 851-864, 1982.

LI, Y-H.; CHAN, L-H. Desorption of Ba and ^{226}Ra from river-borne sediments. **Earth and Planetary Sciences Letters**, v. 43, p. 343-350, 1979.

LIBES, S. **An Introduction to Marine Biogeochemistry**. Segunda Ed. Elsevier Academic Press, 929 p., 2009.

LRA - Laboratório de Radiometria Ambiental. Indicadores de qualidade. Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=1975>. Acesso em: 13 jul. 2016.

LUEDEMANN, E.F. Contribuição ao estudo das correntes de superfície sobre a plataforma continental do Estado de São Paulo, Brasil (Lat. 24° 00'S – 25° 10'S até Long. 45° 06'W). **Boletim do Instituto Oceanográfico**, v. 28, p. 47-53, 1979.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H.R.; MACHADO, W.; NIXOLI, E.C. Taxas de sedimentação em estuário do sudeste do Brasil, baseadas em assinatura geoquímica e histórico industrial. **Geociências**, UNESP, São Paulo, v. 31, p. 69-78, 2012.

MACHADO, W.; LUIZ-SILVA, W.; SANDERS, C.J.; PATCHINEELAM, S.R. Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments, **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 99, p. 1329-1334, 2008.

MAHIQUES, M.M.; SILVEIRA, I.C.A.; SOUSA, S.H.D.; RODRIGUES, M. Post-LGM sedimentation on the outer shelf-upper slope of the northernmost part of the São Paulo Bight, southeastern Brazil. **Marine Geology**, v. 181, p. 387-400, 2002.

MAHIQUES, M.M.; SOUSA, S.H. M.; BURONE, L.; NAGAI, R.H.; SILVEIRA, I.C.A.; FIGUEIRA, R.C.L.; SOUTELINO, R.G.; PONSONI, L.; KLEIN, D.A. Radiocarbon geochronology of the sediments of São Paulo Bight (southern Brazilian upper margin), **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 83, p. 1-7, 2011.

MAHIQUES, M.M.; SOUSA, S.H.M.; FURTADO, V.V.; TESSLER, M.G.; TOLEDO, F.A.L.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R.C.L.; KLEIN, D.A.; MARTINS, C.C.; ALVES, D.P.V. The southern brazilian shelf: general characteristics, quaternary evolution and sediment distribution, **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 58, p. 25-34, 2010.

MAHIQUES, M.M.; TASSINARI, C.C.G.; MARCOLINI, S.; VIOLANTE, R.A.; FIGUEIRA, R.C.L.; SILVERIA, I.C.A.; BIRONE, I.C.A.; BURONE, L.; SOUSA, S.H.M. Nd and Pb isotope signatures on the southeastern South American Upper Margin: Implications for sediment transport and source rocks. **Marine Geology**. v. 250, p. 51-63, 2008.

MAHIQUES, M. M.; TESSLER, M. G.; CIOTTI, A. M.; SILVEIRA, I. C. A.; SOUSA, S. H. D.; FIGUEIRA, R. C. L.; TASSINARI, C. C. G.; FURTADO, V. V.; PASSOS, R. F. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil, **Continental Shelf Research**, v. 24, p.1685-1697, 2004.

MAHU, E.; NYARKO, E.; HULME, S.; COALE, K.H. Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments from the Eastern Equatorial Atlantic, off the Coast of Ghana in the Gulf of Guinea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 98, p. 301-307, 2015.

McMANUS, D.A. Modern versus relict sediment on the continental shelf. **Geological Society of America Bulletin**, v. 86, p. 1154-1160, 1975.

MESQUITA, A.R. de; LEITE, J.B. A.; RIZZO, R. Contribuição ao estudo das correntes marinhas na plataforma entre Cabo Frio e Cananéia. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, v. 28, p. 95-100, 1979.

MIRANDA, L.B. **Análise de massas de água da plataforma continental e da região oceânica adjacente: Cabo de São Tomé (RJ) e Ilha de São Sebastião (SP)**. Tese (Livre Docência) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 123 p. 1982.

MIRANDA, L.B.; CASTRO FILHO, B.M. Variabilidade da circulação e do transporte de volume no Canal de São Sebastião (SP). **Publicação especial do Instituto Oceanográfico**, v. 11, p 1-9, 1995.

MISHRA, S.P.; TIWARY, D. Radiotracer technique in adsorption studies. Efficient removal of Ba (II) from aqueous solutions by hydrous manganese oxide. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 170, p. 133-141, 1993.

MOLINARI, J.; SNODGRASS, W.J. The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series. In: **The environmental behaviour of radium**. IAEA, Vienna., v. 1, c.1-2, 1990. (Technical report series, 310).

MÖLLER JR., O.O.; PIOLA, A.R.; FREITAS, A.C.; CAMPOS, E.J.D. The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off southeastern South America. **Continental Shelf Research**, v. 28, p. 1607-1624, 2008.

MONTEIRO, C.A. de F. **A dinâmica climática e as chuvas do estado de São Paulo: estudo sob forma de atlas**. São Paulo, IGEOG/USP, 1973.

MOORE, W. S. Oceanic concentrations of ^{226}Ra . **Earth and Planetary Science Letters**, v. 2, p. 231-234, 1969.

MOORE, W. S. Radium-228 in the South Atlantic Bight. **Journal of Geophysical Research**, v. 92, p. 5177-5190, 1987.

MOORE, W.S. High fluxes of radium and barium from the mouth of the Ganges-Brahmaputra River during low river discharge suggest a large groundwater source. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 150, p. 141-150, 1997.

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

MOREIRA, S.R.D. **Determinação de ^{210}Pb em águas minerais da cidade de Águas de Prata**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 60 p., 1993.

MOZETO, A.A.; CAZOTTI, R.I.; GOMES, A.C.F.; NASCIMENTO, M.R.L. Geocronologia isotópica (^{210}Pb e ^{226}Ra) de sedimentos Limnicos: determinação de velocidades, taxas de sedimentação e de idades. In: **Métodos de coleta, análises físico-química e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Paulo, Cubo editora, p. 36-57, 2006.

NNDC - NATIONAL NUCLEAR DATA CENTER. **Chart of Nuclides**. Disponível em: <<http://www.nndc.bnl.gov/chart>>. Acesso em: 07 mar. 2016.

NOZAKI, Y.; TUREKIAN, K.K.; VON DAMM, K. ^{210}Pb in GEOSECS water profiles from the North Pacific. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 49, p. 393-400, 1980.

OLIVEIRA, J. de. **Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da região de Águas da Prata**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 82 p., 1993.

OPISS - OCEANOGRAFIA DA PLATAFORMA INTERNA DE SÃO SEBASTIÃO. 7º Relatório do projeto. FAPESP, São Paulo 2vs. 1999 (*apud* Barcellos, 2000).

OSIL - OCEAN SCIENTIFIC INTERNATIONAL LTD. **Environmental instruments and systems** - Marine Instruments – Sediment Corers - Multiple Corers. Disponível em: <<http://www.osil.co.uk/>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

PAPPA, F.K.; TSABARIS, C.; LOANNIDOU, A.; PATIRIS, D.L.; KABERI, H.; PASHALIDIS, I.; ELEFThERIOU, G.; ANDROULAKAKI, E.G.; VLASTOU, R. Radioactivity and metal concentrations in marine sediments associated with mining activities in Ierissos Gulf, North Aegean Sea, Greece. **Applied Radiation and Isotopes**, Author's Accepted Manuscript in: 08 jul. 2016.

PARDUE, J.H.; GUO, T.Z. Biogeochemistry of ^{226}Ra in contaminated bottom sediments and oilfield waste pits. **Journal Environmental Radioactivity**, v. 39, p. 239-253, 1998.

PENTREATH, R. J. Alpha-emitting nuclides in the marine environment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 223, p. 493-501, 1984.

RAMA; MOORE, W. S., Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, p. 4645-4652, 1996.

RANKAMA, K. **Isotope Geology**, New York: McGraw-Hill Book Co., INC. 535 p., 1954.

REIMANN, C.; CARITAT, P. de. **Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental Scientist**. Springer, Berlin. 1998

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

RODRIGUES, M.; FURTADO, V.V.; TESSLER, M.G.; MAHIQUES, M.M. **Atlas sedimentológico da plataforma continental de São Paulo**. Texto explicativo e mapas. São Paulo: Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas (FUNDESPA), 34 p., 2003.

ROSENTHAL, Y.; BOYLE, E.A.; LABEYRIE, L.; OPPO, D. Glacial enrichments of authigenic Cd and U in Subantarctic sediments: A climatic control on the elements oceanic budget? **Paleoceanography**, v. 10, n. 3, p. 395-413, 1995.

RUTGERS VAN DER LOEFF, M.M. Uranium-thorium decay series in the oceans overview. **Encyclopedia of ocean sciences**. Academic Press, p. 3135-3145, 2001.

SAITO, R.T.; FIGUEIRA, R.C.L.; TESSLER, M.G.; CUNHA, I.I.L. ^{210}Pb and ^{137}Cs geochronologies in the Cananéia-Iguape estuary (São Paulo, Brasil), **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 249, p. 257-261, 2001 a.

SAITO, R.T.; FIGUEIRA, R.C.L.; TESSLER, M.G.; CUNHA, I.I.L. Geochronology of sediments in the Cananéia-Iguape estuary and in southern continental shelf of São Paulo State, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 250, n. 1, p. 109-115, 2001 b.

SAITO, R.T. **Radionuclídeos (^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{210}Po e ^{137}Cs) no sistema costeiro Cananéia-Iguape: estudos ambientais**. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 163 p., 2002.

SAN MIGUEL, E.G.; Bolivar, J.P.; GARCIA-TENORIO, R. Vertical distribution of Th-isotopes ratios, ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{137}Cs in sediments cores from an estuary affected by anthropogenic releases, **Science of Total Environment**, v. 318, p. 143-157, 2004.

SANCHEZ-CABEZA, J-A; ASECIO, M.D.; FERNÁNDEZ, A.C.R. Radiocronología de sedimentos costeros utilizando ^{210}Pb : modelos, validación y aplicaciones. Agência Internacional de Energía Atómica - IAEA, Viena, p. 118, 2012.

SANDERS, C.J.; SANTOS, I.R.; SILVA-FILHO, E.V.; PATCHINEELAM, S.R. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Baía de Guaratuba, Brasil), **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 1095-1089, 2006.

SANT'ANNA NETO, J.L. **Ritmo climático e a gênese das chuvas costeiras na zona paulista**. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 156 p., 1990

SCIENCE CLARIFIED. Landforms – Basins to dunes - Continental margin. Disponível em: <<http://www.scienceclarified.com/>> Acesso em: 10 mai. 2016.

SHAW, T.J.; MOORE, W.S.; KLOEPFER, J.; SOCHASKI, M. The flux of barium to coastal waters of southeastern USA: the importance of submarine groundwater discharge. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 3074-3054, 1998.

SHEPARD, F.P. Sediments on continental shelves. **Geological Society of America Bulletin**, v. 43, n. 4, p. 1017-1034, 1932.

SHUKLA, B.S.; JOSHI, S.R. An evaluation of the CIC model of ^{210}Pb dating of sediments. **Environmental Geology and Water Sciences**, v. 14, p. 73-76, 1989.

SILVA, L.S. **Condições oceanográficas no canal de São Sebastião e na região costeira adjacente: Variações sazonais entre fevereiro de 1994 e março de 1995**. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 128 p., 1995.

SILVEIRA, I.C.A.; SCHMIDT, A.C.K.; CAMPOS, E.J.D.; GODOI, S.S.; IKEDA, Y. A Corrente do Brasil ao largo do sudeste brasileiro. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 48, p. 171-183, 2000.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. **Fundamentals of analytical chemistry**, Saunders College Publishing, Florida, 7 ed, 870 p., 1996.

SMOAK, J.M.; DeMASTER, D.J.; KUEHL, S.A.; POPE, R.H.; McKEE, B.A. The behavior of particle-reactive tracers in a high turbidity environment: ^{234}Th and ^{210}Pb on the Amazon continental shelf. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 12, p. 2123-2137, 1996.

SOARES, I.D. **Um modelo numérico de dispersão oceânica: Aplicações ao Canal de São Sebastião e adjacências**. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 126 p, 1994.

SOETAERT, K.; HERMAN, P.M.J.; MIDDELBURG, J.J.; HEIP, C.; deSTIGTER, H.S.; van WEERING, T.C.E.; EPPING, E.; HELDER, W. Modelling ^{210}Pb -derived mixing activity in ocean margin sediments: Diffusive versus nonlocal mixing. **Journal of Marine Research**, v. 54, p. 1207-1227, 1996.

SOUZA, R.B.; ROBINSON, I.S. Lagrangian and satellite observations of the Brazilian Coastal Current, **Continental Shelf Research**, v. 24, p. 241-262, 2004.

SUGIYAMA, M.; JORI, T.; KIHARA, S.; MATSUI, M. A geochemical study of specific distribution of barium in Lake Biwa, Japan. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, p. 597-605, 1992.

SUGUIO, K. **Geologia sedimentar**. Editora Edgard Blucher Ltda., Brasil, 400 p., 2003.

SUGUIO, K; MARTIN, L. Classificação de costas e evolução geológica das planícies litorâneas quaternárias do sudeste e sul do Brasil. In: ACIESP (org.). **Simpósio de Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira**. Anais, v. 1, p. 1-28. 1987.

SUGUIO, K; MARTIN, L. Quaternary marine formations of states of São Paulo and southern Rio de Janeiro. In: Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary, São Paulo, p. 1-55, 1978.

SUGUIO, K; PETRI, S. Stratigraphy of the Iguape-Cananéia lagoonal region sedimentary deposits, São Paulo State, Brazil. Part 1: Field observations and grain size analysis, Instituto de Geociências – USP, São Paulo, v. 4, p. 1-20, 1973.

SWARZENSKI, P.W.; BASKARAN, M.; ROSENBAUER, R.J.; OREM, W.H. Historical Trace Element Distribution in Sediments from the Mississippi River Delta. **Estuaries Coasts**, 29, 1094-1107, 2006.

SZEFER, P.; KUSAK, A.; SZEFER, K.; JANKOWSKA, H.; WOLOWICZ, M.; ANIS AHMED ALI. Distribution of selected metals in sediment cores of Puck Bay, Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, n. 9, p. 615-618, 1995.

TESSLER, M.G. **Dinâmica sedimentar quaternária do litoral sul-paulista**. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 276 p., 1988.

TESSLER, M.G. **Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do Estado de São Paulo**, Tese (Professor Associado), São Paulo, 155 p., 2001.

TESSLER, M.G.; MAHIQUES, M.M. Processos oceânicos e fisiografia dos fundos marinhos. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. **Decifrando a terra**. Oficina de Textos, São Paulo, p. 261-284, 2001.

TOKIN, J.W.; BALISTRERI, L.S.; MURRAY, J.W. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the disuse double layer model. **Applied Geochemistry**. v. 19, p. 29-53, 2004.

TRAUTH, M. H.; SARNTHEIN, M.; ARNOLD, M. Bioturbational mixing depth and carbon flux at the seafloor. **Paleoceanography**, v. 12, p. 517-526, 1997.

UJEVIĆ, I.; ODŽAK, N.; BARIĆ, A. Relationship between Mn, Cr, Pb and Cd concentrations, granulometric composition and organic matter content in the marine sediments from a contaminated coastal area. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 7, p. 183-189, 1998.

USNRC - UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. Radiological Effluent and Environmental Monitoring at Uranium Mills. **Regulatory Guide 4.14**, Revisão 24/04/1980, 1980.

VERGUERÍA, S.F.J.; GODOY, J.M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced Waters from the “Bacia de Campos oil field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, p. 29-38, 2002.

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

WILKEN, R.D.; MOREIRA, I.; REBELLO, A. ^{210}Pb and ^{137}Cs fluxes in a sediment core from Guanabara Bay, Brazil, **The Science of the Total Environment**, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, v. 58, p.195-198, 1986.

WHEATCROFT, R.A. Experimental tests for particle size-dependant bioturbation in the deep oceans. **Limnology and Oceanography**, v. 37, p. 90-104, 1992.

ZEMBRUSKI, S.G. Geomorfologia da margem continental sul-brasileira e das bacias oceânicas adjacentes, In: CHAVES, H.A. F (ed). Relatório Final do Projeto REMAC. **Geomorfologia da margem continental brasileira e das áreas adjacentes**, Rio de Janeiro: Petrobrás-CENPES-DINTEP, Série Projeto REMAC, v. 7, p.129-177, 1979.