



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



SISTEMAS AQUÍFEROS SERRA GERAL E GUARANI: RELAÇÃO COM A OCEANOGRAFIA

Mariele Lopes de Paiva

Dissertação apresentada à Comissão de Curso de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luis Felipe Hax Niencheski

Rio Grande,
2014

Agradecimentos

A cada etapa de nossas vidas vemos mais claramente o quão distante ficariam os nossos sonhos, se não fossem as pessoas que nos ajudam a torná-los reais. Registro aqui minha imensa gratidão ao meu pai e meus irmãos, Mariane e Noel, por serem quem são e à minha mãe, por um dia ter sido parte disso.

Agradeço também ao meu orientador, Prof. Felipe Niencheski, o tempo e a confiança a mim concedidos, as oportunidades, os ensinamentos e o conhecimento transmitidos, nos campos profissional e pessoal. À Profa. Maria da Graça Baumgarten agradeço o conhecimento e as oportunidades concedidos, a confiança e a amizade. Aos Profs. Carlos Andrade e Karina Attisano agradeço as revisões dos trabalhos, os ensinamentos práticos e teóricos e a paciência. Aos Profs. Márcio Milani e Monica Wallner-Kersanach, agradeço o conhecimento repassado. Aos técnicos, Lucia e Vanderlen, as oportunidades concedidas, o aprendizado e a amizade. Aos habitantes da sala dos alunos, Cris, Liara, Camila, Rafa, Thay, Tanise, Luiza, Kayla e Carlos: obrigada por tornarem o meu cotidiano mais leve e, em especial, à Cacinele, agradeço a incansável parceria em campo e ao Leonardo, agradeço as contribuições à redação do segundo capítulo. Enfim, ao Laboratório de Hidroquímica expresso meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Jay Brandes, do Skidaway Institute of Oceanography, agradeço as análises realizadas, as quais tornaram este trabalho possível e as valiosas contribuições ao primeiro capítulo do mesmo. À Lúcia Niencheski, agradeço o auxílio no desenvolvimento do anexo deste trabalho. Aos que tornaram a caminhada mais fácil, o secretário do Instituto de Oceanografia, Votto, as tripulações do N.Oc. Atlântico Sul e da Lancha Larus agradeço a solicitude. Aos membros que compõem a banca de avaliação deste trabalho agradeço as valiosas contribuições.

Ao Paulo, agradeço o companheirismo, ao Raphael, as ajuda com as análises estatísticas e as discussões oceanográficas ou não e aos amigos espalhados por todos os cantos, cujas torcidas certamente fizeram a diferença, em especial: Dinho, Cissa, Larissa, Déia, Doug, Fer e Keith.

Por fim, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, agradeço a bolsa concedida.

A todos, muito obrigada!

SUMÁRIO

Introdução geral	1
Referências bibliográficas	3
Capítulo I: Sistema Aquífero Guarani como fonte de água para um estuário subterrâneo da Costa Sul Brasileira	6
Resumo	6
Abstract	7
1. Introdução	8
2. Material e métodos	10
2.1 Área de estudo	10
2.2 Amostragem e análises	12
3. Resultados e discussão	15
3.1 Composição isotópica dos sistemas aquíferos na região	15
3.2 Fonte de água doce para o estuário subterrâneo	17
3.3 Modelo conceitual de interação entre os compartimentos hídricos considerados	22
4. Conclusão	25
Referências bibliográficas	26
Capítulo II: Aporte de nutrientes via descarga de água subterrânea no litoral norte do Rio Grande do Sul	32
Resumo	32
Abstract	33
1. Introdução	34
2. Material e métodos	36
2.1. Área de estudo	36
2.2. Coleta e análise	37
3. Resultados	39
4. Discussão	42
4.1 Estimativa da taxa de descarga de água subterrânea	42
4.2 Distribuição da salinidade e de nutrientes em função da SGD	44
4.3 Contribuição da SGD à produtividade primária	48
5. Conclusão	49
Referências bibliográficas	50
Considerações finais	58
Anexo I: Estimativa do fluxo de água subterrânea via SGD utilizando o radônio (^{222}Rn) como traçador	59

1. Introdução	59
2. Modelos de estimativa da descarga de água subterrânea	61
2.1 Estimativa da SGD a partir de séries temporais de ^{222}Rn	61
2.1.1 Dados ambientais necessários	62
2.1.2 Procedimentos de cálculo	63
2.1.2.1 Excesso de radônio (Ex^{222}Rn)	63
2.1.2.2 Inventário do Ex^{222}Rn na coluna de água (I)	64
2.1.2.3 Normalização do inventário pela profundidade (I_N)	64
2.1.2.4 Correção do inventário pela evasão atmosférica (I^*)	64
2.1.2.5 Fluxo líquido de ^{222}Rn para a coluna de água (F_{net})	65
2.1.2.6 Cálculo do fluxo de mistura horizontal (F_{mix})	65
2.1.2.7 Cálculo do fluxo de água subterrânea (F_{SGD})	65
2.2 Estimativa da SGD a partir da distribuição espacial de ^{222}Rn (transecto perpendicular a linha de costa)	66
2.2.1 Dados ambientais necessários	67
2.2.2 Procedimentos de cálculo	68
2.2.2.1 Cálculo da perda por mistura horizontal (F_{mix})	68
2.2.2.2 Estimativa da descarga de água subterrânea (F_{SGD})	70
2.3 Estimativa da evasão atmosférica (F_{atm})	71
2.4 Estimativa do fluxo difusivo de ^{222}Rn do sedimento (F_{dif})	72
2.4.1 Experimento I – Simulação do leito de sedimento (Corbett et al., 1998)	73
2.4.2 Experimento II – Simulação de equilíbrio com o sedimento (Corbett et al., 1998)	74
3. Conversão do fluxo de ^{222}Rn em taxa de advecção de água subterrânea	74
4. Conversão da taxa de advecção em fluxo de água (m^3h^{-1}) advectada	75
Referências bibliográficas	75

LISTA DE FIGURAS

Introdução geral

Figura 1.1. Esquema do processo de descarga de água subterrânea (adaptado de Bratton, 2010). _____ 1

Capítulo I: Sistema Aquífero Guarani como fonte de água para um estuário subterrâneo da Costa Sul Brasileira

Figura 2.1. Localização dos Sistemas Aquíferos Guarani (GAS) e Serra Geral (SGAS) e da área de estudo. _____ 11

Figura 2.2. Localização dos pontos amostrais referentes: aos Sistemas Aquíferos Guarani / Serra Geral (W), aos rios (R), às lagoas costeiras (CL), ao oceano (Sz) e ao estuário subterrâneo (Pz). A cidade de Torres, onde as amostras de água da chuva foram coletadas, também está apresentada. _____ 13

Figura 2.3. Gráfico de dispersão do δ^2H e $\delta^{18}O$ das amostras de água: dos Sistema Aquíferos Guarani / Serra Geral (GAS/SGAS), rios (R), lagoas costeiras (CL), água do mar (SZ) e estuário subterrâneo (PZ). As linhas de água meteórica local (LMWL) e global (GMWL) também estão apresentadas. A seta indica o ponto de intrusão da água dos sistemas aquíferos na Lagoa Itapeva. _____ 18

Figura 2.4. Representação gráfica da análise de CLUSTER, sendo os traços pontilhados indicadores de formação de grupo com evidências significativas de similaridade ($p < 0,05$). _____ 19

Figura 2.5. Modelo conceitual de interação entre o Sistema Aquífero Guarani / Serra Geral e os demais compartimentos hídricos na área estudada, com os percentuais de contribuição estimados para cada fonte (traços pontilhados indicam possibilidade). _ 23

Capítulo II: Aporte de nutrientes via descarga de água subterrânea no litoral norte do Rio Grande do Sul

Figura 3.1. Mapa da área de estudo com a localização dos pontos de coleta na superfície do oceano (triângulos); das séries temporais (quadrados) e do estuário subterrâneo (círculos). _____ 37

Figura 3.2. Variação da profundidade da coluna de água (em azul) e da atividade de ^{222}Rn (em vermelho) ao longo do tempo nas Praias da Cal (quadrados), da Guarita (triângulos) e de Itapeva (círculos). _____ 42

Figura 3.3. Distribuição espacial da salinidade na região amostrada, em 5 m de profundidade. _____ 45

Figura 3.4. Distribuição de Silício reativo dissolvido (SiRD), em μM , na água marinha (5 m de profundidade) do litoral norte do Rio Grande do Sul, durante o verão austral de 2013. _____ 46

Figura 3.5. Distribuição de: a) PO_4^{3-} (μM), b) NID (μM), c) ^{222}Rn (Bq m^{-3}) na água marinha (5 m de profundidade) do litoral norte do Rio Grande do Sul, durante o verão austral de 2013 e d). Gráfico contendo os coeficientes de Correlação de Spearman entre ^{222}Rn , NID e PO_4^{3-} . _____ 47

Anexo I: Estimativa do fluxo de água subterrânea via SGD utilizando o radônio (^{222}Rn) como traçador

Figura 4.1. Modelo conceitual das entradas (decaimento do ^{222}Rn , processos de mistura horizontal - F_{mix} e evasão atmosférica - F_{atm}), e sumidouros (difusão de ^{222}Rn do sedimento - F_{dif} , decaimento do ^{226}Ra e advecção de água subterrânea - F_{SGD}) de ^{222}Rn , considerados na estimativa da descarga de água subterrânea (modificado de Burnett e Dulaiova, 2003). _____ 60

Figura 4.2. Esquema da estratégia amostral necessária à aplicação do modelo baseado na medida de séries temporais, sendo A o ponto de amostragem do fluido advectante, B o ponto de amostragem da série temporal, C o ponto de amostragem mais distante da costa e D representa o ar atmosférico. _____ 62

Figura 4.3. Esquema da estratégia amostral necessária à aplicação do modelo baseado na distribuição espacial de ^{222}Rn , sendo A o ponto de amostragem do fluido advectante, B os pontos de amostragem do transecto perpendicular à linha de costa e C representa o ar atmosférico. _____ 67

LISTA DE TABELAS

Capítulo II: Aporte de nutrientes via descarga de água subterrânea no litoral norte do Rio Grande do Sul

Tabela 1. Atividades de isótopos e concentrações de nutrientes no estuário subterrâneo (SE) da área de estudo, durante o verão austral de 2013. _____ 40

Tabela 2. Atividades de isótopos e concentrações de nutrientes na água marinha superficial, coletadas no litoral norte do Rio Grande do Sul, durante o verão austral de 2013. _____ 41

LISTA DE ACRÔNIMOS

CLUSTER - Análise hierárquica de agrupamento (*Hierarchical clustering*)

GAS - Sistema Aquífero Guarani

GMWL – Linha de Água Meteórica Global (*Global Meteoric Water Line*)

GNIP – Rede Global de Isótopos na Precipitação (*Global Network of Isotopes in Precipitation*)

IAEA – Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency*)

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia

kaBP – Anos antes do presente $\times 10^3$ (*kiloannum before present*)

LMWL – Linha de Água Meteórica Local (*Local Meteoric Water Line*)

N. Oc. – Navio Oceanográfico

RS - Estado do Rio Grande do Sul

SC - Estado de Santa Catarina

SGAS - Sistema Aquífero Serra Geral

SGD - Descarga de água subterrânea (*Submarine groundwater discharge*)

SISSIL – Laboratório de isótopos estáveis do Instituto Skidaway (*Skidaway Island Scientific Stable Isotope Laboratory*)

Introdução geral

A descarga de água subterrânea (SGD, *subterranean groundwater discharge*) é um processo definido como qualquer entrada de água em um corpo hídrico superficial, através da interface sedimento – coluna de água (Fig. 1.1), independente da composição e origem do fluido advectante ou das forçantes do processo (Burnett *et al.*, 2003).

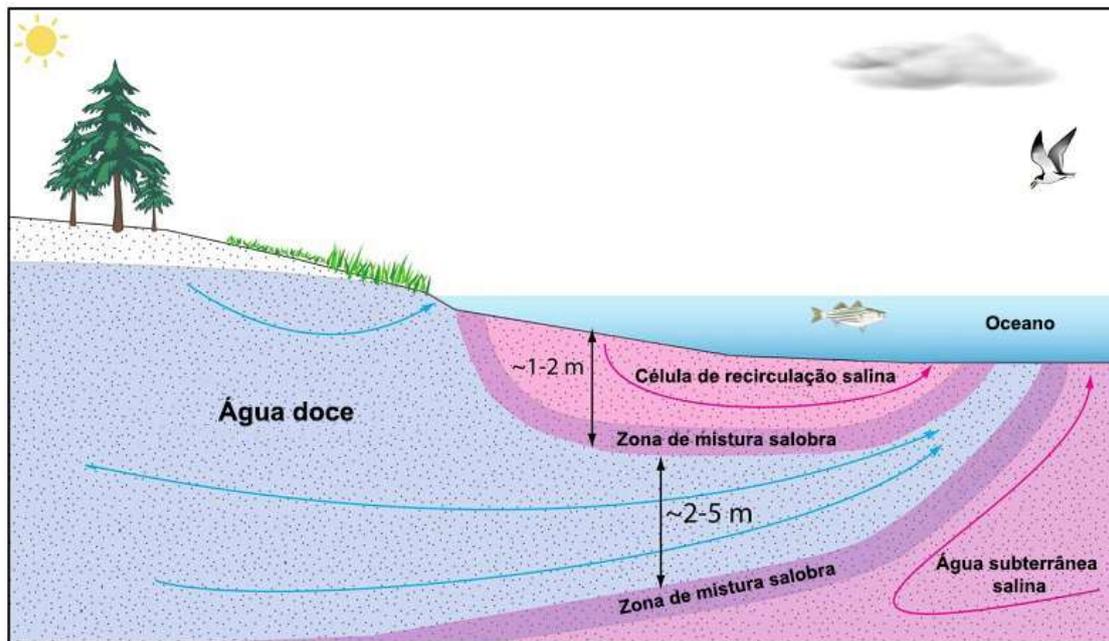


Figura 1.1. Esquema do processo de descarga de água subterrânea (adaptado de Bratton, 2010).

Historicamente, o relato da existência da SGD data de muitos séculos atrás, quando o geólogo romano Strabo (vivo de 63 a.C até 21 d.C.) descreveu uma fonte submarina de água doce a 2,5 milhas da costa de Latakia (Síria), próximo a Ilha de Aradus, no Mar Mediterrâneo. Outros registros históricos expõem sobre a coleta de água potável por comerciantes de Bahrain em fontes submarinas do Golfo Pérsico e sobre a utilização de fontes costeiras para banhos por povos Etruscos, na atual região da Toscana, costa oeste da Itália.

Cientificamente, no entanto, a descarga de água subterrânea foi ignorada por muitos anos, em função de ser considerada como um processo de difícil acesso e biogeoquimicamente insignificante (Burnett *et al.*, 2003).

Hoje, sabe-se que embora não seja visualmente tão óbvia quanto a descarga de água superficial (*i.e.*, efetuada por rios e lagunas), a descarga de água subterrânea pode ocorrer diretamente no mar em qualquer local em que exista uma conexão entre os limites marinhos e um aquífero (Burnett *et al.*, 2003; Burnett e Dulaiova, 2003; Moore, 2003). Essas formações subterrâneas, que reservam grandes quantidades de água, podem se estender por distâncias consideráveis da costa, formando pontos de descarga no oceano (Kohout 1966; Moore, 1999). Assim, o caráter persistente e espacialmente difuso da SGD somado à elevada concentração de elementos dissolvidos no fluido advectante, tornam esse processo biogeoquimicamente importante, como vem sendo demonstrado nas duas últimas décadas para os mais diversos locais do mundo (Moore, 1997; Oliveira *et al.*, 2003; Windom *et al.*, 2006; Smoak *et al.*, 2012; Tao Ji *et al.*, 2013).

Nesse contexto, os Sistemas Aquíferos Serra Geral (SGAS) e Guarani (GAS), importantes reservatórios de água subterrânea da América do Sul, encontram o Oceano Atlântico na região nordeste do Rio Grande do Sul, descrita como a principal área de descarga dessas formações (Araújo *et al.*, 1999). O GAS é um sistema aquífero sedimentar, formado durante os Períodos Triássicos – Jurássicos e que se estende por 950.000 km², na Bacia do Paraná. (Araújo *et al.*, 1995). O SGAS é um espesso pacote basáltico (com até 1500 m de espessura), que recobre parcialmente o GAS e possui água reservada em suas falhas e fraturas (Bonotto, 2006).

Assim, o presente estudo tem por hipótese que as águas dos Sistemas Aquíferos Serra Geral e Guarani ultrapassam os limites continentais na região nordeste do Rio Grande do Sul, exportando uma quantidade significativa de nutrientes para o Oceano Atlântico via descarga de água subterrânea.

Este estudo foi dividido em dois capítulos e um anexo. O primeiro capítulo teve por objetivo comprovar se as águas do GAS e SGAS abastecem o estuário subterrâneo formado, através das assinaturas isotópicas da água (uso dos isótopos estáveis $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) de diferentes compartimentos hídricos atuantes na região (*i.e.* chuva, rios, lagoas costeiras, sistemas aquíferos e estuário subterrâneo). O segundo capítulo teve a finalidade de quantificar a descarga de água subterrânea nessa região (e o *input* de nutrientes associado), a partir do uso de ^{222}Rn como traçador do processo (Burnett e Dulaiova, 2003). Como anexo, são apresentadas as etapas dos cálculos e procedimentos necessários à aplicação do radônio como traçador da SGD, a fim de facilitar a reprodução dessa importante técnica, dar subsídios para exercícios de intercalibração e atender a demanda, em função do crescente interesse em desenvolver estudos sobre a descarga de água subterrânea no Brasil e em países do Cone Sul.

Referências bibliográficas

- Araújo, L.M., França, A.B., Potter, P.E., 1999. Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná basin, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrogeol. J.* 7: 317 - 336.
- Bonotto, M. D., 2006. Hydro(radio)chemical relationships in the giant Guarani aquifer, Brazil. *Journal of Hydrology*, 323: 353 – 386.
- Bratton, J. F., 2010. The three scales of submarine groundwater flow and discharge across passive continental margins. *The Journal of Geology*, 118: 565 - 575.
- Burnett, W.C.; Aggarwal, P.K.; Aureli, A.; Bokuniewicz, H.; Cable, J.E.; Charette, M.A.; Kontar, E.; Krupa, S.; Kulkarni, K.M.; Loveless, A.; Moore, W.S.; Oberdorfer, J.A.; Oliveira I, J.; Ozyurt, N.; Povinec, P.; Privitera, A.M.G.; Rajar, R.; Ramessur, R.T.; Scholten, J.; Stieglitz, T.; Taniguchi, M.; Turner, J.V. 2006. Quantifying

submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. Science of the Total Environment 367 (2-3), 498–543.

Burnett, W.; Bokuniewicz, H.; Huettel, M.; Moore, W. S.; Taniguchi, M., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. Biogeochemistry, 66 (3): 3 - 33.

Burnett, W.; Dulaiova, H., 2003. Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. Journal of Environmental Radioactivity. 69: 21 - 35

Kohout F.A., 1966. Submarine springs: A neglected phenomenon of coastal hydrology. Hydrology 26: 391 – 413.

Moore, W. S., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. Marine Chemistry 65: 111 – 125.

Moore, W. S., 2003. Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes. Biogeochemistry, 66: 75 - 93.

Moore, W.S., 1997. The effects of ground water input at the mouth of the Ganges–Brahmaputra Rivers on barium and radium fluxes to the Bay of Bengal. Earth Planet. Sci. Lett. 150: 141 - 150.

Oliveira, J., Farias, L.A., Mazzilli, B.P., Burnett, W.C., Christof, J., Braga, E.S., Furtado, V. V., 2003. Reconnaissance of submarine groundwater discharge at Ubatuba coast - Brazil, using ^{222}Rn as a natural tracer. Journal of Environmental Radioactivity 69: 37 - 52.

Smoak, J. M., Sanders, C. J., Patchineelam, S. R., Moore, W. S. 2012. Radium mass balance and submarine groundwater discharge in Sepetiba Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 39: 44 – 51.

Tao Ji, J.D. Moore, W. S., Zhang, G., Jing Zhang, N. 2013. Nutrient inputs to a Lagoon through submarine groundwater discharge: The case of Laoye Lagoon, Hainan, China. *Journal of Marine Systems*, 111 - 112 : 253 - 262.

Windom, H., Moore, W.S., Niencheski, L.F., Jahnke, R., 2006. Submarine groundwater discharge: a large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 102: 252 - 266.

Capítulo I: Sistema Aquífero Guarani como fonte de água para um estuário subterrâneo da Costa Sul Brasileira

Resumo

Uma fonte significativa de elementos dissolvidos para o para o Oceano Atlântico, via descarga de água subterrânea, pode ser efetuada pelos Sistemas Aquíferos Guarani (GAS) e Serra Geral (SASG) através da infiltração de suas águas no sedimento de praia do litoral entre os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Brasil). Este trabalho apresenta as composições isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) das águas de diferentes compartimentos hídricos desta região, utilizados para determinar as fontes de água que abastecem o estuário subterrâneo do litoral adjacente. Através de análises estatísticas e estimativas de percentual de mistura, constatou-se que a descarga do GAS / SASG ocorre no estuário subterrâneo, com uma contribuição variando de 21% a 100%, em relação à percolação de água marinha. O processo comprovado no presente estudo pode representar uma grande fonte de nutrientes e elementos traço para o Oceano Atlântico e deve subsidiar estratégias para a adequação do manejo e conservação desses importantes recursos

Palavras-chave: isótopos estáveis, traçadores geoquímicos, ciclo hidrológico, descarga de água subterrânea, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, Sistemas Aquíferos Serra Geral e Guarani.

Chapter I: Guarani Aquifer System as a water source to the subterranean estuary in Southern Brazilian Coast

Abstract

Subterranean groundwater discharge (SGD) is an important source of dissolved elements to the ocean. Previous studies have suggested that the Guarani (GAS) and Serra Geral (SGAS) Aquifer Systems waters can infiltrate into the coastal beach sediment in a region located between the states of Rio Grande do Sul and Santa Catarina (Southern Brazil), representing a significant source of subterranean groundwater to the Atlantic Ocean. This paper presents isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) of waters from different hydrologic compartments collected in this region as a tool to define water sources within the adjacent subterranean estuary. Through statistical analysis and estimates of mixture percentage, it was demonstrated that the discharge of the GAS / SGAS occurs in subterranean estuary, with a contribution ranging from 21% to 100% relative to the percolation of seawater. Our results suggest a need to evaluate the role of this process in South Atlantic Ocean budgets for elements that are influenced by SGD as well as a need to consider it in the management of these important water resources.

Keywords: stable isotopes; geochemical tracers, hydrologic cycle; subterranean groundwater discharge, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, Guarani and Serra Geral Aquifer Systems.

1. Introdução

A importância da descarga de água subterrânea (SGD) em ambientes costeiros vem se tornando cada vez mais reconhecida, em função do seu significativo potencial como fonte de elementos químicos dissolvidos para as águas marinhas e para sistemas hídricos continentais lênticos ou lóticos (Charette e Sholkovitz, 2006; Andrade *et al.*, 2012; Attisano *et al.*, 2013; Rahman *et al.*, 2013).

Nas águas subterrâneas, as concentrações de nutrientes são muito maiores em relação às encontradas em águas superficiais, então, mesmo um pequeno aporte de água subterrânea tem significativa influência na composição química da água do corpo hídrico receptor, bem como na produtividade primária e nos demais processos relativos à manutenção da cadeia trófica, inclusive em nível global (Windom *et al.*, 2006; Peterson *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2011; Santos e Eyre, 2011). A determinação das fontes hídricas envolvidas no processo é de extrema importância no entendimento das interações entre o oceano e o continente, com consequências para o manejo desses sistemas.

Durante a investigação do processo de SGD ao longo da barreira arenosa que separa a Lagoa dos Patos do Oceano Atlântico (Rio Grande do Sul, Brasil), estudos sugeriram que as águas do Sistema Aquífero Guarani podem infiltrar no sedimento de praia do litoral norte deste estado, representando uma fonte significativa de água subterrânea para o Oceano Atlântico (Windom *et al.*, 2006; Niencheski *et al.*, 2007), particularmente quanto ao *input* de ferro, um nutriente limitante da produtividade primária em grande parte dos oceanos (Von der Heyden *et al.*, 2012).

O Sistema Aquífero Guarani (GAS) é um dos mais importantes sistemas aquíferos do mundo e está localizado na Bacia Sedimentar do Paraná (América do Sul), com uma área superficial estimada em 950.000 km² (Araújo *et al.*, 1999; Campos, 2000; Hirata *et al.*, 2011). Nesse sistema multiaquífero, a recarga ocorre através da infiltração direta de água da chuva nas áreas não confinadas, que totalizam

aproximadamente 98.000 km² (Kimmelman e Silva *et al.*, 1989, Wendland *et al.*, 2007). A água percolada se move a partir das áreas afloradas, que circundam toda a bacia, e se direciona para a parte central, sendo descrita a existência de dois *outlets*: um a sudoeste da bacia e outro que permite o contato direto com o talude continental, como uma grande abertura de aproximadamente 150 km na estrutura cristalina entre os estados de Santa Catarina (SC) e Rio Grande do Sul (RS), no Brasil (Bonotto, 2006). A descrição deste último *outlet* corrobora com a hipótese de que a SGD para o oceano na região entre os estados de SC e RS seja majoritariamente sustentada pelo Sistema Aquífero Guarani.

Entretanto, o sistema hídrico desta região é caracterizado por sua complexidade, em função de existir nesta mesma área dois importantes sistemas aquíferos (i.e Guarani e Serra Geral) interagindo entre si (Hartmann *et al.*, 2012) e estes potencialmente interagindo com os demais compartimentos hídricos existentes: lagoas, rios e o estuário subterrâneo, definido como a zona de mistura entre a água subterrânea de origem continental com a água do mar que invade o aquífero através de uma conexão livre (Moore, 1999).

Assim, o abastecimento hídrico do complexo sistema da região de praia abordada neste trabalho pode sem dúvida ser efetuado por várias fontes. Dessa forma, foi considerado que nesta área podem existir três fontes de água subterrânea fluindo para o estuário subterrâneo da região de praia: (i) precipitação direta, formando um aquífero superficial no sedimento de praia; (ii) água subterrânea dos Sistemas Aquíferos Guarani/Serra Geral ou (iii) água subterrânea oriunda das lagoas costeiras adjacentes.

Uma ferramenta importante, amplamente utilizada na distinção de diferentes compartimentos hidrológicos atuantes em processos hídricos, é a composição dos isótopos estáveis $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, cujos comportamentos específicos os configuram como excelentes traçadores do ciclo hidrológico (Gibson *et al.*, 2005).

No Brasil, estudos com $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foram realizados na identificação da fonte da SGD no litoral de São Paulo (Povinec *et al.*, 2008), na determinação da origem da água subterrânea da barreira permeável adjacente à Lagoa Mangueira, no litoral sul do Rio Grande do Sul (Schmidt *et al.*, 2011) e no estudo da evolução geoquímica do GAS nos estados de São Paulo (Sracek e Hirata, 2002) e do Mato Grosso do Sul (Gastmans *et al.*, 2010a).

No presente estudo, os isótopos estáveis $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram utilizados com o objetivo de identificar a fonte majoritária da SGD para o estuário subterrâneo formado na região de praia entre os estados de SC e RS, que pode prover grandes quantidades de água doce, rica em nutrientes e elementos traço para a margem oeste do Atlântico Sul, desempenhando um papel relevante na manutenção da produtividade marinha da região.

2. Material e métodos

2.1 Área de estudo

A área investigada está situada entre os paralelos $23,84^\circ$ e $29,47^\circ$ de latitude sul e $54,46^\circ$ e $49,72^\circ$ de longitude oeste (Fig. 2.1). Porém, o maior enfoque do estudo está no litoral desta área, onde existe uma grande quantidade de compartimentos hídricos atuantes, tanto superficiais como subterrâneos.

A Planície Costeira desta área é caracterizada por um sistema múltiplo e complexo de barreiras arenosas que aprisionam uma grande quantidade de lagoas costeiras (Tomazelli e Villwock, 1992), sendo mais estreita desde o cabo de Santa Marta até o município de Tramandaí. Seu limite interno é marcado pela escarpa da borda leste da Bacia Sedimentar do Paraná (na qual está inserido o GAS, sotoposto ao SASG), que chega até a linha de costa atual, formando o único promontório rochoso do trecho da costa sul brasileira em Torres - RS (Pereira *et al.*, 2010).



Figura 2.1. Localização dos Sistemas Aquíferos Guarani (GAS) e Serra Geral (SGAS) e da área de estudo.

O GAS é uma das reservas de água subterrânea mais importante do mundo, com um volume de água subterrânea estimado em 46.000 km³ (Araújo *et al.*, 1999). Este sistema aquífero é composto de arenitos de silte e argila, de origem flúvio-lacustre, e arenitos quartzosos, acumulados por processos eólicos (Araújo *et al.*, 1999; Gilboa *et al.*, 1976). O Sistema Aquífero Serra Geral (SGAS) é uma formação basáltica, cuja propriedade aquífera decorre da porosidade gerada exclusivamente por fraturas, que recobre parcialmente o Sistema Aquífero Guarani, permitindo a troca de fluídos entre os dois sistemas (Bonotto, 2011; Hatmann *et al.*, 2012; Rodríguez *et al.*,

2013). Por isso, existe certa dificuldade na distinção das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani daquelas do Sistema Aquífero Serra Geral.

Durante a formação destes sistemas, a existência de ambientes de deposição sedimentar diferenciados culminou na formação de compartimentos estruturais com características hidrodinâmicas e hidroquímicas distintas ao longo de sua extensão. A delimitação desses compartimentos define um fluxo preferencial nesses sistemas que, na porção sul, segue o sentido sudeste, alcançando a zona costeira entre os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Hartmann *et al.*, 2012), onde o presente estudo foi focado.

Um complexo sistema de rios (Fig. 2.2) também está presente no limite destes dois estados brasileiros. O Rio Mampituba, de menor magnitude, segue o sentido leste, desaguando no Oceano Atlântico e o Rio Pelotas que corre para oeste formando o Rio Uruguai, um dos afluentes do Rio da Prata.

O clima da região é temperado, caracterizado pela influência do Anticiclone Atlântico, o qual conduz a formação de ventos dominantes de nordeste ao longo do ano, seguido de ventos sudoeste durante a passagem de frentes frias, mais comuns durante o inverno. Em média a precipitação é mais elevada durante o inverno (junho a setembro) e a primavera (agosto a dezembro), enquanto os meses de verão são associados a um déficit de água. O balanço entre precipitação e evaporação resulta, em média, em um excesso anual de 200-300 mm de água (Klein, 1997; Seeliger e Odebrecht, 2010).

2.2 Amostragem e análises

Este estudo é baseado na análise de isótopos estáveis ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) e da condutividade específica de 58 amostras de água subterrânea, superficial e pluvial, coletadas durante o inverno austral de 2009, em pontos de coleta distribuídos entre os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Fig. 2.2).

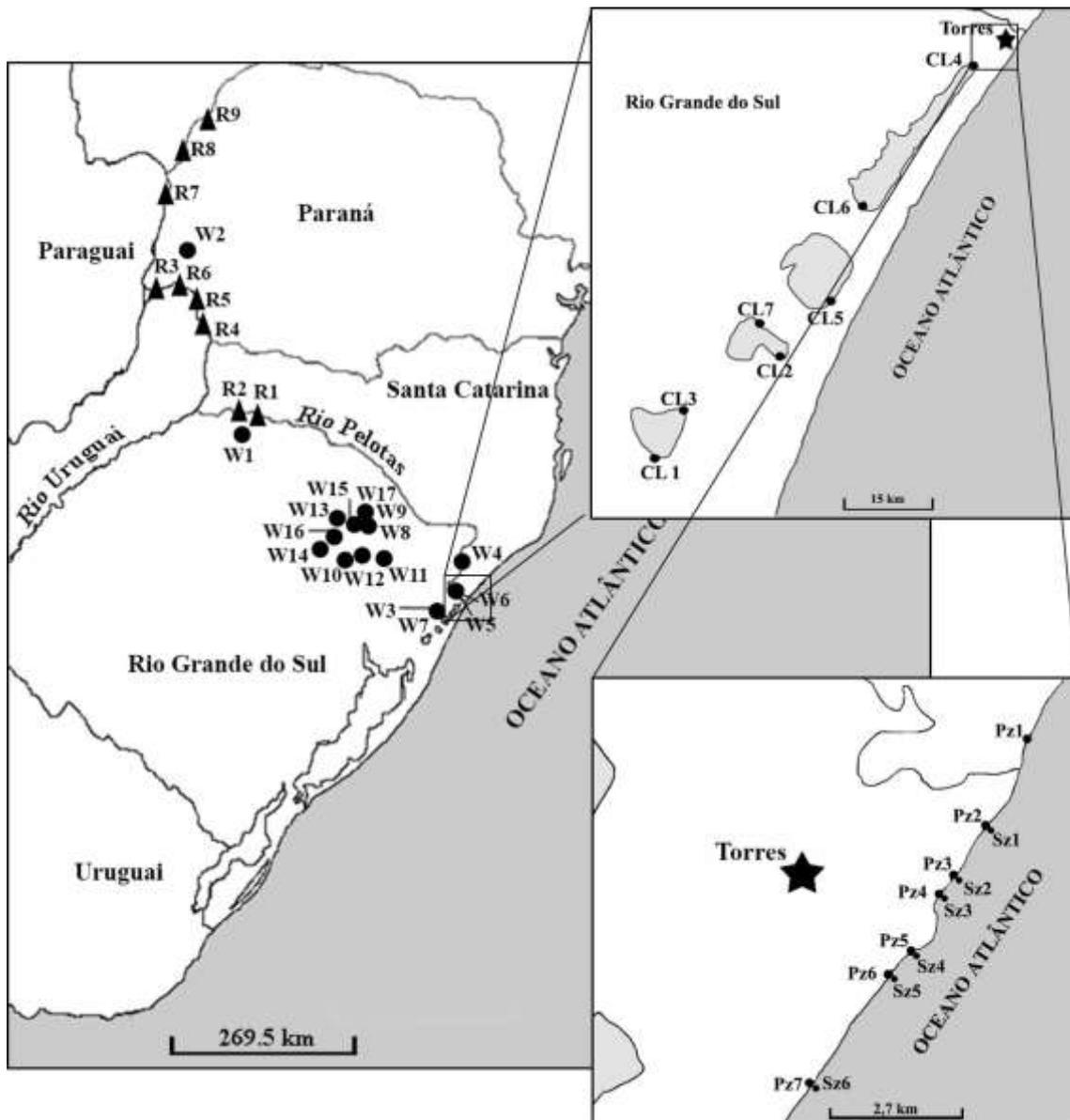


Figura 2.2. Localização dos pontos amostrais referentes: aos Sistemas Aquíferos Guarani / Serra Geral (W), aos rios (R), às lagoas costeiras (CL), ao oceano (Sz) e ao estuário subterrâneo (Pz). A cidade de Torres, onde as amostras de água da chuva foram coletadas, também está apresentada.

As amostras de água subterrânea dos Sistemas Aquífero Guarani e/ou Serra Geral (n = 17) nos estados brasileiros do Paraná (W2), de Santa Catarina (W4 e W6) e do Rio Grande do Sul (W1, W3, W5, W7 a W17) foram coletados diretamente de fontes livres ou poços tubulares em frascos de vidro (200 mL). As amostras do Sistema Serra Geral e Guarani não foram diferenciadas em função da ocorrência de

mistura entre as águas desses sistemas e da incerteza da profundidade de alguns poços utilizados para a coleta.

Com o uso de um funil acoplado a um Becker, foram coletadas amostras da precipitação atmosférica da região de Torres (RW1 e RW2). Frascos de vidro (200 mL) foram utilizados para a coleta de amostras de subsuperfície: dos Rios Uruguai e Pelotas (R1 e R2), do Rio Paraná (R3 a R9), do oceano (Sz 1 a 6) e de cinco lagoas costeiras da região nordeste do Rio Grande do Sul (CL 1 a 7), sendo quatro delas localizadas na encosta da serra (Barros, CL 1 e 3, Pinguela, CL 2, Itapeva, CL 4 e 6, e Quadros, CL 5) e as demais formadas próximo à linha de costa. Também foram coletadas amostras do estuário subterrâneo na região de praia entre Passos de Torres, SC (Pz 1) e Torres, RS (Pz 2 a 7). Estas últimas amostras de água subterrânea do supralitoral foram coletadas em profundidades de até 4 m ($n=17$) com sistemas piezômetros de aço inoxidável (Charette e Allen, 2006) acoplados, através de uma mangueira Masterflex®, a uma bomba peristáltica.

A condutividade específica da água foi medida *in situ*, através de uma sonda *In-Situ Troll*. Aliquotas das amostras de água para a análise de isótopos foram transferidas para frascos de vidro (1,0 mL) com tampas herméticas e analisadas em espectrômetro de massa de razão isotópica Thermo Scientific Delta V, no *Skidaway Island Scientific Stable Isotope Laboratory* (SISSIL), segundo Sharp *et al.* (2001). Os desvios padrão da reprodutibilidade típica de injeções repetidas de amostras foram abaixo de 0,2%. As razões isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^2\text{H}/^1\text{H}$ foram expressas em notação delta (δ) do desvio de suas abundâncias relativas (‰) da *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW). Os percentuais da mistura de águas compostas por duas fontes também foram estimados, utilizando-se o cálculo de diluição isotópica, descrito em Currie (2007).

As 58 amostras foram separadas em sete grupos, considerando os compartimentos dos quais provinham: (i) GAS/SGAS em zona confinada (GAS C); (ii)

GAS/SGAS em zona aflorante (GAS O); (iii) Rios (RIVER); (iv) Lagoas Costeiras (LC); (v) água doce do estuário subterrâneo (PZ A); (vi) água salobra do estuário subterrâneo (PZ B) e (vii) água da chuva (RAIN). A partir das variáveis de abundância de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ e da condutividade de cada amostra, foi executado uma análise de similaridade (ANOSIM; $p < 0,05$). Posteriormente, aplicou-se a análise hierárquica de agrupamento (CLUSTER) com as médias das variáveis de cada compartimento transformadas em distâncias euclidianas normalizadas (Clarke *et al.*, 2008).

3. Resultados e discussão

3.1 Composição isotópica dos sistemas aquíferos na região

As abundâncias isotópicas das águas dos Sistemas Aquíferos Serra Geral / Guarani na região foram bastante variáveis, entre -5,975 e -4,214 para $\delta^{18}\text{O}$ e entre -35,475 e -18,756 para $\delta^2\text{H}$.

Estudos pretéritos voltados à análise da composição química das águas dos Sistemas Aquíferos Serra Geral / Guarani indicam a existência de uma grande variedade de fácies hidroquímicas (Bonotto, 2006). Segundo este autor, tal variabilidade não permite indicar um único tipo químico que represente a composição das águas desses sistemas aquíferos, o que sugere a mistura de água proveniente de várias fontes. Em função dessa pluralidade de fontes que abastecem esses sistemas, uma grande variabilidade da assinatura isotópica de suas águas também é esperada.

Na região amostrada, as composições isotópicas da água subterrânea na zona confinada ou mais profunda dos sistemas aquíferos (GAS C: W1, W8, W9 e W13 a 17) variaram entre -5,975 a -5,145 e -35,475 a -27,741 para $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, respectivamente. Essas águas com menor abundância de isótopos pesados estão, segundo Gastmans *et al.* (2010a), relacionadas com a evolução paleoclimática da porção sul do Continente Sul-americano durante o Pleistoceno. No Pleistoceno Inferior, o clima foi mais frio e úmido nas zonas de baixas latitudes, durante a Glaciação Wisconsin, até

21,5 kaBP. O clima frio produziu frentes frias nas áreas de recarga oeste do GAS, as quais mantiveram condições climáticas em torno de 10–15°C mais frias que a temperatura dos dias atuais. Nestas condições climáticas, a água da chuva era mais depletada em $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ do que as chuvas contemporâneas.

Já as assinaturas isotópicas da água do GAS/SGAS em zona de recarga ou próximas a ela (GAS O: W2 a 7 e W10 a 12) foram mais enriquecidas em isótopos pesados e variaram entre -4,899 a -4,214 para $\delta^{18}\text{O}$ e -27,765 a -18,756 para $\delta^2\text{H}$ (Fig. 2.3). Embora os valores de $\delta^{18}\text{O}$ estejam próximos ao intervalo encontrado para o GAS ao longo de toda a sua extensão, que varia de -9,6 a -4,6 (Sracek e Hirata, 2002; Chang *et al.*, 2011), existe um maior enriquecimento em isótopos pesados na água subterrânea do GAS na zona de afloramento enfocada. Esses valores são semelhantes à assinatura média da água da chuva da região (-24,789 e -4,692 para $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, respectivamente), mas significativamente diferente da assinatura isotópica média da chuva no período de inverno (-15,893 e -3,692 para $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, respectivamente), sendo possível a existência de uma zona de mistura entre água subterrânea mais depletadas em $\delta^{18}\text{O}$ (GAS confinado ou profundo) e águas mais enriquecidas (chuva recente).

Assinaturas isotópicas próximas às médias da água da chuva foram encontradas em outras zonas de afloramento do GAS, como na região centro-oeste brasileira (Gastmans *et al.*, 2010b) e no estado de São Paulo (Sracek e Hirata, 2002). Porém, nesses dois estudos as assinaturas foram mais depletadas em isótopos pesados quando comparados aos dados do GAS apresentados neste trabalho. Essa depleção decorre do efeito continental e de altitude sob o fracionamento dos isótopos nas chuvas da região centro-oeste e do estado de São Paulo que recarregam o GAS nessas áreas (aproximadamente 820 e 350 km de distância do Oceano Atlântico, respectivamente, e ambas com aproximadamente 500 m de altitude) que, quando comparado à área enfocada neste estudo (aproximadamente 30 km de distância do

Oceano Atlântico e 100 m de altitude), têm em média uma menor abundância de isótopos pesados.

3.2 Fonte de água doce para o estuário subterrâneo

Assim como nos estuários superficiais, no estuário subterrâneo espera-se encontrar uma mistura de água doce de origem continental com água salgada, de origem marinha. O que determinará o tipo de água dominante no local será a vazão da água subterrânea continental em relação à percolação da água marinha no sedimento permeável da região de praia (Moore, 2010).

No estuário subterrâneo considerado neste estudo, a condutividade variou de 33.700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a 410 $\mu\text{S cm}^{-1}$, indicando a existência tanto de água continental doce (considerado com condutividade < que 8700 $\mu\text{S cm}^{-1}$) em alguns pontos (PZ A), como de água marinha em outros, de condutividade mais elevada (> que 11030 $\mu\text{S cm}^{-1}$), agrupados como PZ B.

No litoral abordado, o volume de chuva excedente médio é de 200 – 300 mm por ano (Klein, 1997; Seeliger e Odebrecht, 2010). Somente no período de inverno de 2009, ao final do qual ocorreu a amostragem, foi registrado 432 mm de precipitação (<http://inmet.gov.br/portal/index.php>), representando um aporte considerável de água pluvial para a região, sendo comparável ao excedente de chuva anual responsável pela manutenção da Lagoa Mangureira (312 mm), parte do maior complexo lagunar do mundo (Schmidt *et al.*, 2011). Assim, do mesmo modo como ocorre no litoral sul do Rio Grande do Sul, a água da chuva poderia ser uma das fontes que mantém a baixa condutividade de parte da água subterrânea da região de praia estudada.

Para caracterizar a água da chuva do litoral entre SC e RS, em associação com os dados de precipitação de Torres ($n=2$) foram utilizados os dados das assinaturas isotópicas do local da Rede Global de Isótopos na Precipitação (GNIP, <http://nds121.iaea.org/wiser>) mais próximo à área amostrada (Porto Alegre – 30,08° S;

51,18° W), que também se encontra em zona costeira e está situada a 160 km da área de estudo (Torres – RS).

Os dados das chuvas coletadas em Torres seguem a tendência geral da Linha de Água Meteórica Global (GMWL), introduzida por Craig (1961), a qual não difere significativamente da Linha de Água Meteórica Local (LMWL) de Porto Alegre, dada pela equação: $\delta^2\text{H} = 7,7 \delta^{18}\text{O} + 10,8$ (IAEA, 2001), conforme apresentado na figura 2.3.

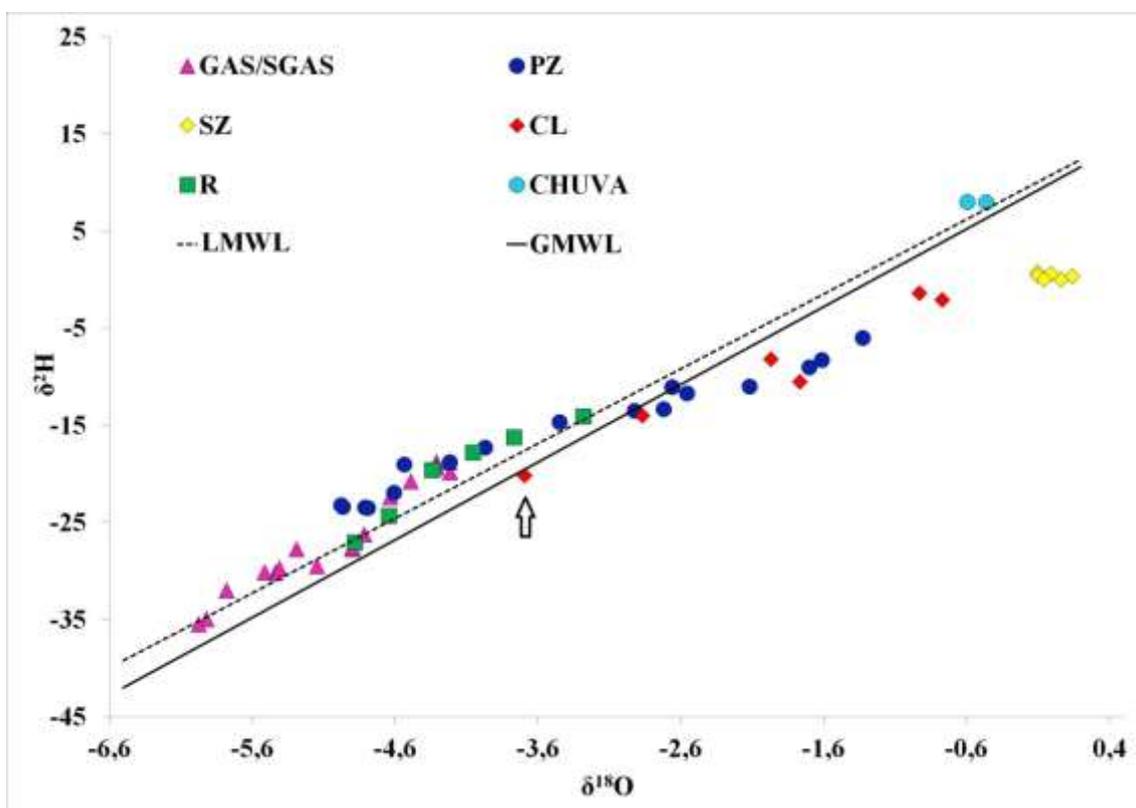


Figura 2.3. Gráfico de dispersão do $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água: dos Sistema Aquíferos Guarani / Serra Geral (GAS/SGAS), rios (R), lagoas costeiras (CL), água do mar (SZ) e estuário subterrâneo (PZ). As linhas de água meteórica local (LMWL) e global (GMWL) também estão apresentadas. A seta indica o ponto de intrusão da água dos sistemas aquíferos na Lagoa Itapeva.

As assinaturas isotópicas da água da chuva têm grande variação sazonal e em geral águas de aquíferos profundos não apresentam variação sazonal dos valores de

$\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e têm uma composição isotópica próxima à composição média anual da precipitação (Hoefs, 2009). Enquanto a assinatura isotópica média da chuva da região no período de inverno é de -15,893 e -3,692, no período de verão é de -33,685 e -5,692, para $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (IAEA, 2001), respectivamente. Como nossas coletas ocorreram ao final do inverno, a precipitação mais recente na região de estudo pode ser melhor caracterizada pela composição isotópica média da chuva nesta última estação, incluindo tanto os dados da GNIP (de 1965 a 1983) como os dados da chuva de Torres de setembro de 2009.

Se a baixa condutividade da água do estuário subterrâneo nessa localidade fosse mantida pela água da chuva, as assinaturas isotópicas desse grupo de amostras (PZ A) se assemelhariam à assinatura média da água da chuva no período de inverno. Entretanto, a análise de CLUSTER (Fig. 2.4) demonstrou que a água da chuva é significativamente diferente da água doce contida no estuário subterrâneo ($d=1,92$).

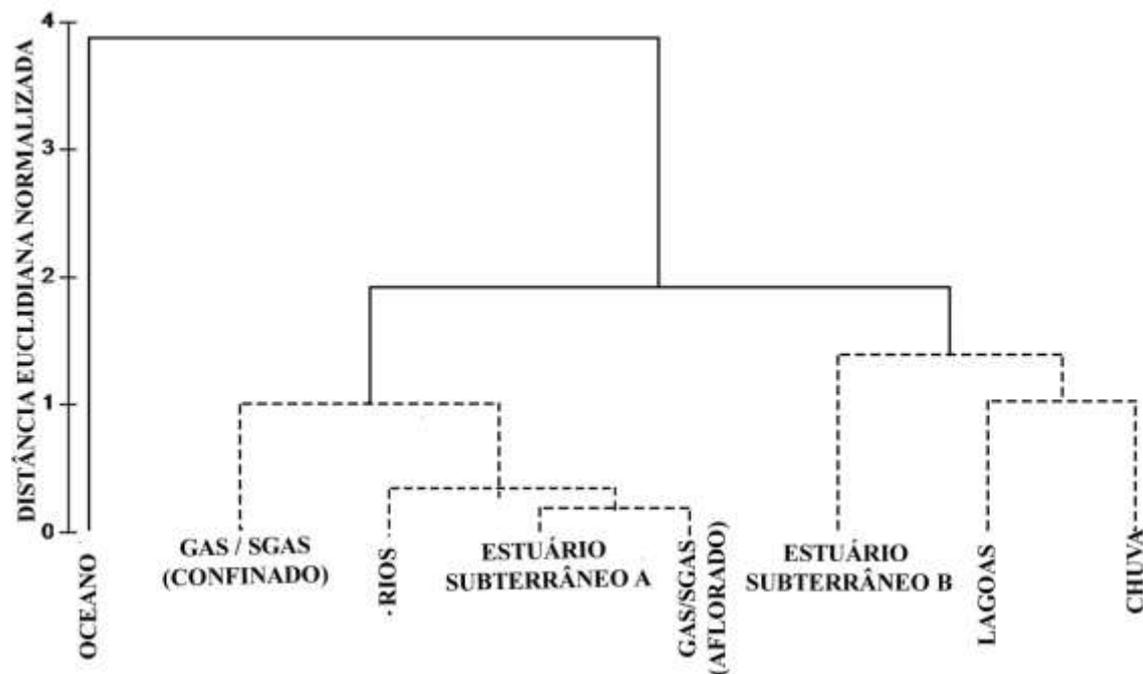


Figura 2.4. Representação gráfica da análise de CLUSTER, sendo os traços pontilhados indicadores de formação de grupo com evidências significativas de similaridade ($p < 0,05$).

O grupo de amostras mais salinas do estuário subterrâneo (PZ B), com maior abundância em isótopos pesados, foi similar a água da chuva ($d=1,39$) em função deste último grupo também ter assinaturas isotópicas mais pesadas. Mas em função da discrepância entre as condutividades destes dois grupos de amostras, as águas subterrâneas salinas não têm necessariamente uma origem relacionada com as águas da chuva, o que está discutido no item subsequente (ver item 3.3).

Outra possibilidade de fonte de água doce para esse estuário subterrâneo é a percolação das águas das lagoas costeiras adjacentes à região de praia enfocada. Esses corpos aquosos aprisionados pelas barreiras arenosas do terreno quaternário poderiam desempenhar o papel de depósitos temporários de água doce, as quais poderiam fluir radialmente através do sedimento permeável chegando ao estuário subterrâneo, como constatado em outras áreas (Niencheski *et al.*, 2007; Windom *et al.*, 2006). Mas as águas das lagoas costeiras amostradas possuem assinaturas isotópicas significativamente diferentes daquelas da água doce contida nos poços piezométricos (Fig. 2.4).

A análise de CLUSTER evidenciou uma similaridade significativa das águas desses corpos lânticos com a água da chuva e, conseqüentemente, uma dissimilaridade com as águas doces do estuário subterrâneo da área amostrada (Fig. 2.4). Entretanto, as águas dessas lagoas estão constantemente submetidas a processos de evaporação (Klein, 1997; Seeliger e Odebrecht, 2010), intensificando o fracionamento isotópico. Assim, as abundâncias de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ não fornecem as informações necessárias à elucidação das fontes que as abastecem, sendo necessária a aplicação de outras metodologias que visem determinar precisamente as perdas e ganhos do balanço hídrico destes compartimentos, incluindo o emprego de traçadores radioativos.

Por outro lado, os Rios Paraná / Paraguai e Pelotas / Uruguai já foram reconhecidos como sendo corpos aquosos superficiais parcialmente abastecidos pelo

Sistema Aquífero Guarani: segundo Gómez *et al.* (2010), um dos domínios hidrológicos formados pelo Arco de Ponta Grossa, ao sul desta estrutura, tem um gradiente hidráulico significativo que forma a área de descarga mais importante do GAS, entre os rios Uruguai e Paraguai e Araújo *et al.* (1999) atentam que, julgando pelo declínio abrupto da superfície potenciométrica do sistema aquífero (de 650 m para 350m em uma distância inferior a 40 km), a descarga de água subterrânea do GAS também ocorre ao longo do Rio Pelotas, entre os estados de SC e RS.

Através da semelhança das assinaturas isotópicas dos Rios Paraná e Pelotas com aquelas encontradas para o GAS confinado ($d=0,3$), pode-se confirmar a descarga de água subterrânea do GAS para esses rios, conforme o que fora apontado nos estudos supracitados. Mas esses corpos lóticos são espacialmente afastados do estuário subterrâneo abordado para que interajam entre si. Assim, a semelhança entre as águas desses rios às águas do estuário subterrâneo ocorre em resposta ao fato desses compartimentos hídricos terem fontes em comum: os Sistemas Aquíferos Guarani/Serra Geral.

O Rio Mampituba, fronteira natural dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul a leste dos mesmos, não foi considerado neste estudo. Possivelmente a descarga de água do GAS também ocorre neste rio. Mas em função do Rio Mampituba possuir uma vazão relativamente baixa ($18,6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), ter sua foz canalizada (600 m em direção a costa, partindo da linha de costa atual) e sofrer a deriva litorânea no sentido sul-norte decorrente da predominância de ventos do quadrante sul (D'Aquino *et al.*, 2011), o processo de percolação de suas águas pelo terreno quaternário na região costeira abordada é bastante dificultado, não representado uma fonte significativa de água doce para o estuário subterrâneo na extensão considerada.

No estuário subterrâneo, as sete amostras cujas condutividades foram menores, de $410 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $8700 \mu\text{S cm}^{-1}$ (PZ A: Pz5 e Pz3 de 1 a 4 m; Pz1 a 2 m e Pz7 de 1 a 3 m), apresentaram assinaturas isotópicas muito semelhantes àsquelas

encontradas nas zonas de afloramento do GAS ($d=0,19$), indicando a predominância de água doce desse sistema em relação à percolação de água marinha.

Nos demais poços piezométricos amostrados na região de praia, as assinaturas isotópicas das águas subterrâneas de nove amostras (Pz2 de 1 a 4 m; Pz4 e Pz1 em 1 m e Pz6 de 1 a 3 m) foram menos abundantes em isótopos pesados quando comparada às águas do GAS. Conforme já mencionado, como essas amostras foram aquelas cujas condutividades foram mais elevadas (11.030 a 33.700 $\mu\text{S cm}^{-1}$), a mistura entre a água marinha e a água do GAS pode ser o processo responsável pelo aumento da abundância dos isótopos pesados.

3.3 Modelo conceitual de interação entre os compartimentos hídricos considerados

Embora o aporte subterrâneo de água dos sistemas aquíferos Guarani/Serra Geral para o estuário subterrâneo focado neste trabalho tenha sido comprovado, o gráfico $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ (Fig. 2.3) mostra que, excluindo-se as águas marinhas (SZ), as amostras não formaram grupos claramente distinguíveis. Nós suspeitamos que essa configuração decorra das interações entre as águas dos diferentes compartimentos hídricos envolvidos.

Assim, como um registro instantâneo do ciclo hidrológico da região no momento da coleta, buscou-se determinar a contribuição relativa de cada fonte atuante (GAS / SG Confinado, GAS / SG aflorado e chuva de inverno) nos diferentes compartimentos hídricos abordados (rios, lagoas, estuário subterrâneo doce (A) e salobro (B) e oceano). Considerando o cálculo de diluição isotópica, descrito em Currie (2007), e as interações entre os sistemas hidrológicos, foi desenvolvido um modelo esquemático deste ciclo para a região costeira entre os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Fig. 2.5).

As águas do GAS sotoposto ao SGAS (confinado), isotopicamente mais leves, são responsáveis por 40,3% da água contida no GAS aflorado e, em média, 47,8% da

água dos rios da região de estudo. O restante destes percentuais é preenchido pela precipitação recente (chuva de inverno).

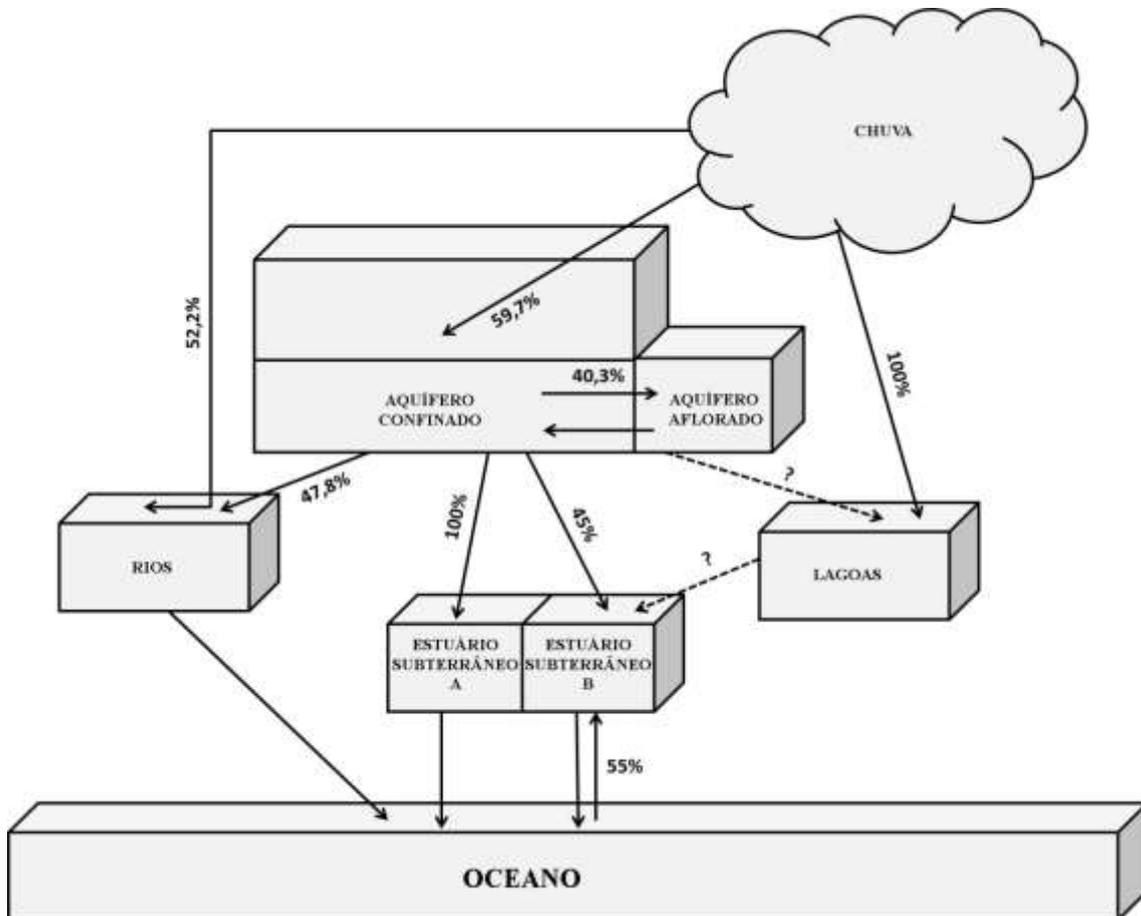


Figura 2.5. Modelo conceitual de interação entre o Sistema Aquífero Guarani / Serra Geral e os demais compartimentos hídricos na área estudada, com os percentuais de contribuição estimados para cada fonte (traços pontilhados indicam possibilidade).

Para as lagoas costeiras, nas quais existe um processo intenso de evaporação que induz o fracionamento isotópico, a completa elucidação das fontes responsáveis pela manutenção dessas lagoas perenes é dificultada. Trabalhos em uma lagoa anômala, localizada no litoral sul do RS, demonstraram que além do aporte de água da chuva, havia advecção de água subterrânea, responsáveis por 2% do volume de água desta lagoa (Santos *et al.*, 2008; Schmidt *et al.*, 2011; Andrade *et al.*, 2012).

Acredita-se que as lagoas do litoral norte também não sejam abastecidas em sua totalidade pela água da chuva. É possível que esses corpos de água (assim como os demais rios, abundantes nessa área) recebam aporte de água subterrânea do GAS / SGAS, a julgar pela semelhança da assinatura isotópica do sul da Lagoa Itapeva àquela encontrada para o GAS / SGAS (Fig. 2.3) e pelo gradiente hidráulico abrupto dos referidos sistemas aquíferos na região, existindo a necessidade de uma investigação mais detalhada desses sistemas lacustres.

Parte da hipótese levantada neste trabalho é que a descarga de água subterrânea para o oceano na região NE do Rio Grande do Sul tem os Sistemas Aquíferos Serra Geral e Guarani como fonte. Para testá-la, as amostras do estuário subterrâneo da região de praia foram separadas em dois grupos: um com água doce, mantida pela predominância das águas do GAS / SGAS em relação à percolação de água marinha, motivo pelo qual a similaridade com as águas do sistema aquífero foi significativa e outro grupo no qual essa similaridade não ocorreu, sendo essas águas isotopicamente mais pesadas que as águas do GAS / SGAS. Em função deste último grupo ter apresentado as condutividades mais elevadas (de 11030 a 33700 $\mu\text{S cm}^{-1}$), esse enriquecimento de isótopos pesados decorre da mistura das águas do GAS / SGAS com a água do oceano adjacente.

Assumindo que essas águas do estuário subterrâneo sejam a mistura entre água marinha e água do GAS / SGAS da zona de recarga, o percentual de mistura nessas amostras varia de 0% a 70% de água marinha, com o restante destes percentuais preenchidos por água do GAS / SGAS (de 30 a 100%). Para validar esse processo, foi feita a Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre os percentuais de água marinha para a mistura e a condutividade de cada amostra (mistura) e obtivemos uma correlação positiva (0,933) e significativa para negação da dissimilaridade ($p = 0,0007$). Comprova-se, assim, que as águas do estuário subterrâneo cujas assinaturas isotópicas diferem do GAS O são resultantes do processo de mistura com a água

marinha e, conseqüentemente, que as águas dos SGAS / GAS são as fontes majoritárias de água doce para o estuário subterrâneo na extensão considerada.

4. Conclusão

O presente trabalho comprovou de forma inédita, através do uso de dados de isótopos estáveis ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), a presença de água subterrânea dos sistemas Serra Geral/Guarani no estuário subterrâneo da região de praia estudada, com um percentual de 30% a 100%. Em função da água do Sistema Aquífero Guarani predominar em relação à percolação da água marinha em alguns pontos, é evidente que a taxa de SGD do GAS / SGAS é suficientemente elevada para que ocorra o aporte dessa água no Oceano Atlântico.

Foi constatada a advecção desses sistemas aquíferos nos rios Paraná, Uruguai e Pelotas, com uma contribuição média estimada em 47,8% da mistura contida nesses rios, corroborando o que fora apontado em outros estudos. Além disso, identificou-se que o GAS em sua porção costeira da região sul do Brasil, possui águas mais abundantes em isótopos pesados, em função da percolação da água da chuva costeira, isotopicamente mais enriquecidas, nas zonas afloradas.

Em função da magnitude dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani, flutuações espaço – temporais de suas fontes e receptores de água podem refletir na variação das assinaturas isotópicas desses compartimentos hídricos. O entendimento desses processos em longo prazo, principalmente as variações sazonais e de longo termo (e.g. El Niño e La Niña) e suas relações com o ciclo hidrológico (influências nas taxas de evaporação / precipitação e de descarga / recarga dos sistemas) pode subsidiar estratégias para a adequação do manejo e conservação desses importantes recursos.

Referências bibliográficas

- Andrade, C.F.F., Niencheski, L.F.H., Attisano, K.K., Milani, M.R., Santos, I.R.; Milani, I.C., 2012. Fluxos de nutrientes associados às descargas de água subterrânea para a Lagoa Mangureira (Rio Grande do Sul, Brasil). *Quím. Nova.* 35, 5-10. DOI: 10.1590/S0100-40422012000100002
- Araújo, L.M., França, A.B., Potter, P.E., 1999. Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget Aquifer System, USA. *Hydrogeol J.* 7, 317–336. DOI: 10.1007/s100400050205
- Attisano, K. K.; Santos, I. R.; Andrade, C. F. F.; Paiva, M. L. de; Milani, I. C. B. and Niencheski, L. F. H., 2013. Submarine groundwater discharge revealed by radium isotopes (Ra-223 and Ra-224) near a paleochannel on the Southern Brazilian continental shelf. *Braz. J. oceanogr.* 61(3), 195-200.
- Bonotto, D. M., 2011. Natural radionuclides in major aquifer systems of the Paraná sedimentary basin, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes.* 69 (10), 1572-1584. DOI: 10.1016/j.apradiso.2011.06.002
- Bonotto, D.M., 2006. Hydro(radio) chemical relationships in the giant Guarani aquifer, Brazil. *J. of Hydrol.* 323, 353-386. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2005.09.007
- Campos, H.C.N.S., 2000. Mapa hidrogeológico do Aquífero Guarani. *Acta Geol. Leopoldensia.* 23 (4), 1–50.
- Charette, M.A., Allen, M.C., 2006. Precision ground water sampling in coastal aquifers using a direct-push, shielded-screen well-point system. *Ground Water Monit. Remediat.* 26, 87–93. DOI: 10.1111/j.1745-6592.2006.00076.x
- Charette, M.A., Sholkovitz., E.R., 2006. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of the pore water. *Geochimica Et Cosmochimica Acta.* 70, 811-826. DOI: 10.1016/j.gca.2005.10.019

- Clarke, R.K., Somerfield, P.J., Gorley, R.N., 2008. Testing of null hypotheses in exploratory community analyses: similarity profiles and biota-environment linkage. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 366, 56-69. DOI: 10.1016/j.jembe.2008.07.009
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*. 133, 1702–1703. DOI: 10.1126/science.133.3465.1702
- Currie, W.S., 2007. Modeling the dynamics of stable-isotope ratios for ecosystem biogeochemistry. In: Michener, R. and Lajtha, K. (Eds.). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Publishing, Oxford, pp. 450 – 476.
- D'Aquino, C.A., Andrade Neto, J.S., Barreto, G.A.M, Schettini, A.A.F, 2011. Caracterização oceanográfica e do transporte de sedimentos em suspensão no estuário do Rio Mampituba, SC. *Revista Brasileira de Geofísica*. 29 (2), 217-230. DOI: 10.1590/S0102-261X2011000200001
- Gastmans, D., Chang H.K., Hutcheon I., 2010b. Stable isotopes (^2H , ^{18}O and ^{13}C) in groundwaters from the northwestern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil). *Hydrogeol J*. 25, 16-33. DOI: 10.1007/s10040-010-0612-2
- Gastmans, D., Chang, H.K., Hutcheon, I., 2010a. Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features. *Appl. Geochem*. 25(1), 15–36. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2009.09.024
- Gibson, J.J., Edwards, T.W.D., Birks, S.J., St Amour, N.A., Buhay, W.M., McEachern, P., Wolfe, B.B., Peters, D.L., 2005. Progress in isotope tracer hydrology in Canada. *Hydrol. Process*. 19, 303–327. DOI: 10.1002/hyp.5766

- Gilboa, Y., Mero, F., Mariano, I.B., 1976. The Botucatu aquifer of South America, model of an untapped continental aquifer. *J. Hydrol.* 29, 165–179. DOI: 10.1016/0022-1694(76)90012-3
- Hartmann, L. A., Arena, K.R., Duarte, S.K, 2012. Geological relationships of basalts, andesites and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Torres, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* 238, 97–111. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2012.05.017
- Hirata, R., Gesicki, A., Sracek, O., Bertolo, R., Giannini, P. C., Aravena, R., 2011. Relation between sedimentary framework and hydrogeology in the Guarani Aquifer System in São Paulo state, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences.* 31, 444-456. DOI: 10.1016/j.jsames.2011.03.006
- Hoefs, J., 2009. Variations of Stable Isotope Ratios in Nature. In: Hoefs, J. (Ed.). *Stable Isotope Geochemistry.* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, pp. 93-227.
- <http://inmet.gov.br/portal/index.php>, acessada em julho de 2013.
- IAEA, 2001. GNIP Maps and Animations. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Kimmelman e Silva, A.A., Rebouças A.C., Santiago, M.M. F., 1989. ¹⁴C analyses of groundwater from Botucatu Aquifer System in Brazil. *Radiocarbon.* 31(3), 926–933.
- Klein A.H.F., 1997. Regional Climate. In: Seelinger U., Odebrecht C., Castello J.P. (Eds.), *Subtropical Convergence Environments. The coast and sea in the southwestern Atlantic.* Springer, Berlin Heidelberg, New York, pp 5-7.
- Lee, C.M., Jiao, J.J., Luo, Z., Moore, W.S. 2011. Estimation of submarine groundwater discharge and associated nutrient fluxes in Tolo Harbour, Hong Kong. *Science of The Total Environment* . 433, 427-33. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.073
- Moore, W.S., 2010. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 2, 59–88. DOI: 10.1146/annurev-marine-120308-081019

- Niencheski, L.F.H., Windom, H.L., Moore, W.S., Jahnke, R.A., 2007. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. *Mar. Chem.* 106, 546–561. DOI: 10.1016/j.marchem.2007.06.004
- OEA, 2009. Aquífero Guarani: programa estratégico de ações [Guarani Aquifer: strategic program of actions]. OEA, Washington, DC, 424 pp.
- Pereira, P.S., Calliari, L.J., Barletta, R.C., 2010. Heterogeneity and homogeneity of Southern Brazilian beaches: A morphodynamic and statistical approach. *Continental Shelf Research.* 30, 270–280. DOI: 10.1016/j.csr.2009.11.007
- Peterson, R.N., Burnett, W.C., Taniguchi, M., Chen, J.Y., Santos, I.R., Ishitobi, T., 2008. Radon and radium isotope assessment of submarine groundwater discharge in the Yellow River delta, China. *J. Geophys. Res. Oceans* 113, C09021. DOI: 10.1029/2008JC004776
- Povinec, P.P., de Oliveira, J., Braga, E.S., Comanducci, J.F., Gastaud, J., Groening, M., Levy-Palomo, I., Morgenstern, U., Top, Z., 2008. Isotopic, trace element and nutrient characterization of coastal waters from Ubatuba inner shelf area, southeastern Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 76, 522–542.
- Rahman, M.D., Lee, Y., Kim, G., Lee, K., Han, S., 2013. Significance of submarine groundwater discharge in the coastal fluxes of mercury in Hampyeong Bay, Yellow Sea. *Chemosphere.* 91, 320–327. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.052
- Rodríguez ,L, Vives, L and Gomez, A., 2013. Conceptual and numerical modeling approach of the Guarani Aquifer System. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 17, 295–314. DOI: 10.5194/hess-17-295-2013

- Santos, I.R., Eyre, B.D., 2011. Radon tracing of groundwater discharge into an Australian estuary surrounded by coastal acid sulphate soils. *Journal of Hydrology*. 396, 246-257. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.11.013
- Santos, I.R., Niencheski, F., Burnett, W., Peterson, R., Chanton, J., Andrade, C.F.F., Milani, I.B., Schmidt, A., Knoeller, K., 2008b. Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. *J. Hydrol.* 353, 275–293. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2008.02.010
- Schmidt, A.; Santos, I.R.; Burnett, W.C.; Niencheski, F.; Knöller, K., 2011. Groundwater sources in a permeable coastal barrier: Evidence from stable isotopes. *Journal of Hydrology*, 406: 66-72. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2011.06.001
- Seeliger, U., Odebrecht, C. 2010 *O estuário da Lagoa dos Patos: Um Século de Transformações*. Rio Grande: Editora FURG, 180p.
- Sharp, Z.D., Atudorei, V., and Durakiewicz, T., 2001. A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water and hydrous minerals. *Chemical Geology*. 178, 197-210. DOI: 10.1016/S0009-2541(01)00262-5
- Sracek, O., Hirata, R., 2002. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil. *Hydrogeol J.* 10, 643–655. DOI: 10.1007/s10040-002-0222-8
- Tomazelli, L.J., Villwock, J.A., 1992. *Considerações Sobre o Ambiente Praial e a Deriva Litorânea de Sedimentos ao Longo do Litoral Norte do Rio Grande do Sul, Brasil*. Pesquisas, Porto Alegre. 19, 3-12.
- Von der Heyden, B P., Roychoudhury, A. N., Mtshali, T. N., Tyliszczak, T., Myneni, S. C., 2012. Chemically and geographically distinct solid-phase iron pools in the Southern Ocean. *Science*. 338(6111), 1199-201. DOI: 10.1126/science.1227504

Wendland, E.; Barreto, C. e Gomes, L.H., 2007. Water balance in the Guarani Aquifer outcrop zone based on hydrogeologic monitoring. *Journal of Hydrology*. 342 (3-4), 261-269. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2007.05.033

Windom, H.L., Moore, W.S., Niencheski, L.F.H., Jahnke, R.A., 2006. Submarine groundwater discharge: a large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 102, 252–266. DOI: 10.1016/j.marchem.2006.06.016

Capítulo II: Aporte de nutrientes via descarga de água subterrânea no litoral norte do Rio Grande do Sul

Resumo

O radônio (^{222}Rn), um traçador geoquímico natural, foi utilizado na estimativa da descarga de água subterrânea (SGD) para o oceano costeiro do litoral norte do Rio Grande do Sul. Esta é uma área peculiar da costa gaúcha, por ser caracterizada pela aproximação de importantes sistemas aquíferos (Serra Geral e Guarani) com a linha de costa e oceano adjacente. Para este local, as taxas de advecção alcançaram até $15,3 \text{ cm dia}^{-1}$. Aparentemente, as falhas geológicas permitem que a água advecete através do leito marinho, formando um padrão espacialmente heterogêneo de SGD. O fluxo médio de água subterrânea para o oceano, assumindo uma taxa de descarga homogênea ao longo de 8 km de linha de costa, foi estimado em $\sim 7 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$. A entrada estimada de nitrogênio associada à descarga de água subterrânea foi de $3 \times 10^4 \text{ molN dia}^{-1}$. Assumindo o nitrogênio como nutriente limitante da produção primária, estima-se que o processo de SGD pode sustentar uma produtividade primária de $\sim 1,1 \times 10^3 \text{ gC m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, quase duas vezes a produtividade estimada para áreas de ressurgência.

Palavras-chave: Radônio, Sistemas Aquíferos Guarani e Serra Geral, produtividade primária, nutrientes, traçador radioativo, Oceano Atlântico.

Chapter II: Nutrient input through submarine groundwater discharge (SGD) into the Northern Coast of Rio Grande do Sul

Abstract

Radon (^{222}Rn), a natural geochemical tracer, was used to estimate the subterranean groundwater discharge (SGD) to the coastal ocean in the northern coast of Rio Grande do Sul. This is a peculiar area, characterized by the proximity of major aquifers (Serra Geral and Guarani Aquifer Systems) to the adjacent ocean. For this location, SGD rates reached up to 15.3 cm day^{-1} . Faults apparently control the entry of groundwater into the sea by serving as conduits for water, forming a spatially heterogeneous SGD pattern. Nitrogen fluxes associated with SGD was estimated at $3 \times 10^4 \text{ molN day}^{-1}$. Assuming that productivity is nitrogen-limited, the SGD derived inputs can sustain a primary productivity of about $\sim 1.1 \times 10^3 \text{ gC gC m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, almost twice the primary-production rates in upwelling areas.

Keywords: Radon, geochemical tracer, Guarani and Serra Geral Aquifer Systems, primary production, nutrients, radioactive tracer, Atlantic Ocean. .

1. Introdução

O litoral não forma um limite físico para os sistemas de águas subterrâneas continentais (Post, 2005). Ao longo da linha de costa, a água do mar pode intrudir os limites terrestres (Werner *et al.*, 2013) e as águas subterrâneas provenientes da terra podem fluir pelo fundo do mar por meio de um processo conhecido como descarga de água subterrânea - SGD (Church, 1996; Post *et al.*, 2013). Como as concentrações de nutrientes nas águas subterrâneas são geralmente mais de uma ordem de magnitude maior do que nas águas superficiais, este processo desempenha um papel significativo na biogeoquímica costeira (Burnett *et al.*, 2003).

Basicamente, existem três abordagens para medir a SGD: modelagem numérica, medições diretas (*seepage meters*) e traçadores geoquímicos. A utilização de radioisótopos como traçadores geoquímicos naturais é considerada uma abordagem promissora, uma vez que a coluna de água integra esses traçadores que entram no sistema através da descarga de água subterrânea, minimizando os efeitos de pequena escala, como as marés e o efeito das ondas (Burnett *et al.*, 2006). A investigação da SGD via radioisótopos naturais ainda é um campo emergente, sendo que os primeiros trabalhos relevantes utilizando nuclídeos de U/Th neste campo de estudo foram publicados há menos de duas décadas (Cable *et al.*, 1996; Moore, 1996).

Globalmente, a descarga de água doce via subterrânea tem sido estimada como um pequeno percentual do fluxo de água para os oceanos, mas regionalmente o fluxo de água subterrânea total (incluindo água do mar recirculada) pode ser muito mais significativo, como observado no Mar Amarelo (Kim *et al.*, 2005.), em algumas ilhas vulcânicas (Kim *et al.*, 2003; Burnett *et al.*, 2006) em alguma áreas da Baixa Califórnia (Santos *et al.*, 2011) e Golfo do México (Santos *et al.*, 2009), assim como nas adjacências da Laguna dos Patos, no Rio Grande do Sul (Windom *et al.*, 2006; Niencheski *et al.*, 2007)

A descarga de água subterrânea é um processo significativo e ocorre sempre que um aquífero e o oceano estão fisicamente conectados, variando em extensão, dinâmica e intensidade. Sua importância relativa depende de diversas variáveis, tais como: a amplitude de maré, o enriquecimento da água subterrânea, a taxa de recarga e a permeabilidade do aquífero em cada região (Charette *et al.*, 2003). Assim, o principal fator que dificulta uma avaliação exata da importância da descarga de água subterrânea em escala global é o número limitado de estudos regionais em áreas-chave, principalmente de países em desenvolvimento (Santos *et al.*, 2008a), como o Brasil.

Na costa brasileira, foram realizados poucos estudos de caso. A pesquisa pioneira com o uso de traçadores radioativos foi desenvolvida por Oliveira *et al.* (2003), os quais estimaram a SGD em uma série de pequenas baías costeiras na região de Ubatuba (SP), posteriormente estendida durante o experimento de intercomparação conjunta UNESCO / IAEA (Burnett *et al.*, 2008; Povinec *et al.*, 2008; Stieglitz *et al.*, 2008; Taniguchi *et al.*, 2008). Outra série de investigações da SGD foi realizada na barreira arenosa que separa a Lagoa dos Patos (Niencheski *et al.*, 2007; Windom *et al.*, 2006) e a Lagoa Mangueira (Attisano *et al.*, 2008) do Oceano Atlântico, no Rio Grande do Sul. Mais recentemente, foram realizados estudo com multi-traçadores para investigar o processo de SGD na região de Arraial do Cabo (Godoy *et al.*, 2013) e da Baía de Sepetiba (Smoak *et al.*, 2012), no Rio de Janeiro.

O desenvolvimento e a conservação dos ambientes costeiros brasileiros estão fortemente vinculados ao nível de compreensão do funcionamento desses locais. O uso de radionuclídeos para estudar esses ambientes podem responder questões científicas importantes quanto à interação entre os aquíferos e o Oceano Atlântico, o que pode ser útil para a gestão costeira e elaboração de estratégias de conservação desses compartimentos hídricos (Santos *et al.*, 2008a).

Este trabalho teve por objetivo estimar a descarga de água subterrânea através de séries temporais de ^{222}Rn , medido em três estações localizadas em Torres, litoral norte do Rio Grande do Sul e a possível influência deste processo no aporte de nutrientes para a região. Essa área é caracterizada pelo encontro dos Sistemas Aquíferos Guarani (GAS) e Serra Geral (SGAS) com o oceano que, conforme apresentado no capítulo anterior, estão conectados com a região de praia. Assim, o presente estudo avança as investigações anteriores, complementando o campo de pesquisa voltado ao entendimento do papel da SGD para a alta produtividade biológica na região costeira do Rio Grande do Sul, bem como à elucidação das conexões entre continente e o oceano, por via subterrânea.

2. Material e métodos

2.1. Área de estudo

A região de investigação situa-se entre 29,28° e 30,21° de latitude sul e 49,58° e 50,09° de latitude oeste, no litoral norte do Rio Grande do Sul (Fig. 3.1). Esta área é caracterizada por praias intermediárias, com inclinação média de 1/30, compostas de areias quartzosas finas e bem selecionadas (Esteves *et al.*, 2006). Diferencia-se do restante do litoral do Rio Grande do Sul pela presença da escarpa da borda leste da Bacia Sedimentar do Paraná (no qual está inserido o Sistema Aquífero Guarani - SAG, sotoposto ao Sistema Aquífero Serra Geral - SGAS), os quais se prolongam além da linha de costa (Pereira *et al.* 2010).

A única descarga superficial de água doce nessa localidade é o Rio Mampituba, um sistema de pequeno porte que forma uma barreira física natural entre os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, drena uma área de 1.200 km² e tem uma vazão média de 18,6 m³ s⁻¹ (D'Aquino *et al.*, 2011).

A hidrodinâmica local é principalmente regulada pela ação de ondas, já que a variação de maré é menor do que 0,5 m. O vento e as ondas são determinados por

dois sistemas de alta pressão: Anticiclone do Atlântico Sul e anticiclones polares móveis. A primeira gera massas de ar de alta temperatura e umidade, que são responsáveis pelos ventos NE, dominantes durante o verão. Os anticiclones polares se movem para latitudes mais baixas, como massas de ar estáveis, frias e secas, gerando ventos de S, SW e SE, mais frequentes de abril a julho (Esteves *et al.*, 2006).

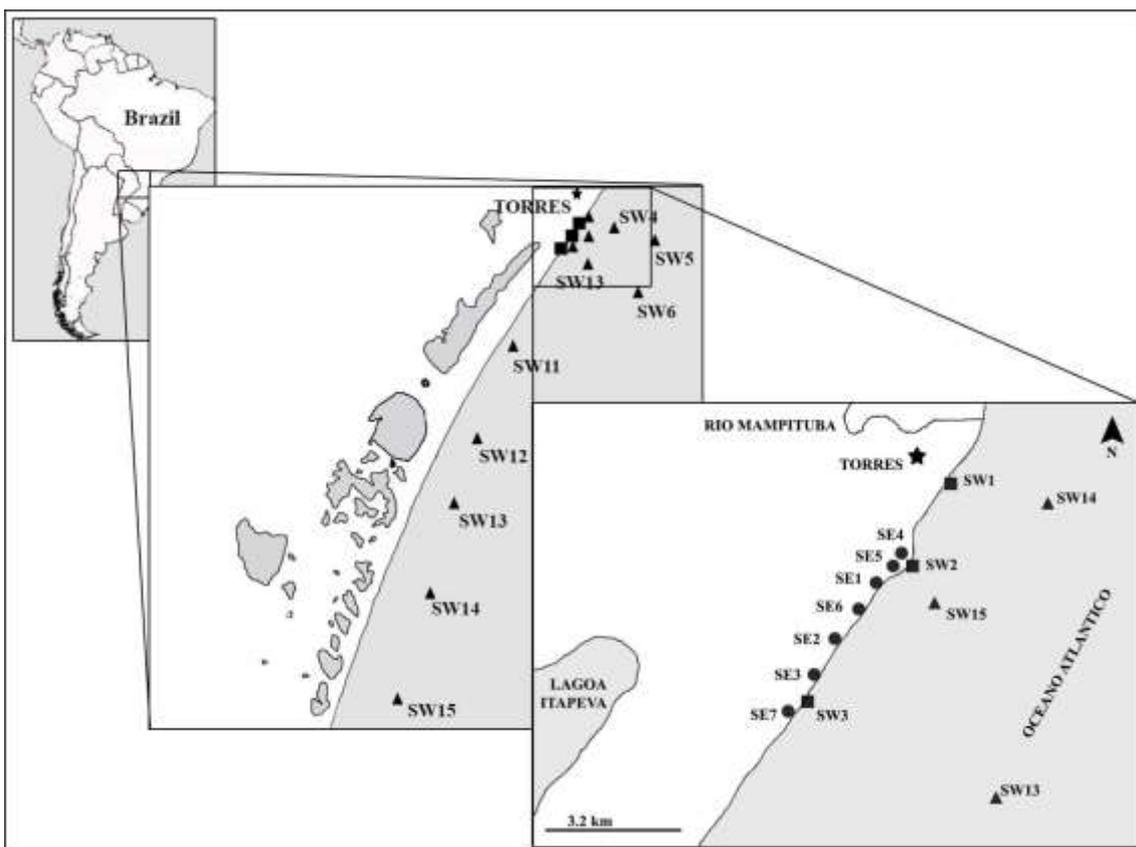


Figura 3.1. Mapa da área de estudo com a localização dos pontos de coleta na superfície do oceano (triângulos); das séries temporais (quadrados) e do estuário subterrâneo (círculos).

2.2. Coleta e análise

As coletas foram realizadas entre os meses de dezembro de 2012 e fevereiro de 2013 (verão austral) e consistiu em três abordagens. A primeira foi executada a bordo do N. Oc. Atlântico Sul durante o 1º Cruzeiro INCT Mar-COI (1); a segunda e a

terceira abordagem foram realizadas por via terrestre nos ambientes subterrâneo (2) e superficial (3) da região de praia:

(1) Coletas de amostras de água superficial do oceano (5 m de profundidade) em 12 estações distribuídas na plataforma continental interna do Rio Grande do Sul (entre 1,2 e 20 km da linha de costa). Essas amostras foram coletadas com garrafas de Niskin para as análises de nutrientes dissolvidos e com bombas submersíveis para as análises de ^{222}Rn e ^{226}Ra .

(2) Coleta de água do estuário subterrâneo (entre 1 e 2 m de profundidade) para determinar as concentrações de nutrientes e a atividade de ^{222}Rn no fluido advectante (*endmember*). Foram coletadas um total de dez amostras através de um sistema piezômetro acoplado a uma bomba peristáltica (Charette e Sholkovitz, 2006).

(3) Em três pontos da costa (Praias da Cal - W1, Guarita - W2 e Itapeva - W3) foram feitas medidas de séries temporais (intervalos de 0,5 horas) da atividade de ^{222}Rn e do nível da coluna de água por, pelo menos, 4 horas. Esses locais, com aproximadamente 1,5 m de profundidade, foram acessados a partir da praia com a amarração do sensor de profundidade (HOBO *Water Level Data Logger*) e do sistema de bomba de submersão do RAD-AQUA (Durrige *Company*) em uma extremidade de uma vara de madeira (4 m de comprimento), sendo a outra extremidade mantida fixa na linha de costa.

Durante as amostragens, a condutividade específica e a temperatura da água foram medidas com um condutímetro portátil (WTW-3310). Também foram medidas a velocidade do vento com um anemômetro portátil e a atividade de ^{222}Rn no ar (monitor RAD-7).

As amostras de água destinadas a análise de nutrientes foram imediatamente filtradas (filtros de acetato de celulose, 0,45 μm), separadas em alíquotas de 20 a 40 mL e congeladas até a análise, realizada colorimetricamente, seguindo os métodos descritos em Baumgarten *et al.* (2010). O Radônio foi medido através de um monitor RAD - 7 (Durrige *Company*), adaptado para análise de radônio em água (Burnett *et*

al., 2001). Para a análise da atividade de ^{226}Ra , foram percolados grandes volumes de água (25 L para água subterrânea e 200 L para água do mar) através de uma "fibra de manganês adsorvente", seguindo os procedimentos descritos em Moore e Reid (1973). As atividades de ^{226}Ra foram determinadas por espectrometria gama de alta resolução, com erro esperado de 7% (Moore, 1984), no *Radiochemistry Laboratory (University of South Carolina)*.

Uma abordagem detalhada do método utilizado na estimativa da descarga de água subterrânea a partir do uso de radônio pode ser encontrada na bibliografia (Santos *et al.*, 2008b; Burnett *et al.*, 2010; Peterson *et al.*, 2010) e está sumarizada no anexo I deste trabalho. A evasão atmosférica foi estimada como uma função da velocidade do vento e da temperatura, como descrito em Corbett *et al.* (2000), seguindo parâmetros estimados por Dulaiova e Burnett (2006) MacIntyre *et al.* (1995), Wanninkhof *et al.* (1987) e Santos *et al.* (2008b).

3. Resultados

Os valores médios obtidos na campanha de amostragem estão apresentados na tabela 1. As atividades de ^{222}Rn e ^{226}Ra nas amostras do estuário subterrâneo variaram entre 83,9 e 446,0 Bq m⁻³ para ^{222}Rn e de 4,3 a 1,6 Bq m⁻³ para ^{226}Ra . A salinidade dessas amostras variou de 11,1 a 32,3 e foram superiores nas amostras de superfície para três dos perfis e mais uniformes nos demais. Em todos os casos, a salinidade da água subterrânea foi inferior àquela encontrada na zona de rebentação adjacente.

Conforme descrito na tabela 1, as concentrações de nutrientes no estuário subterrâneo variaram dentro dos seguintes intervalos: 2,1 – 20,9 µM de P-PO₄⁻³, 0,2 – 7,0 µM de N-NO₂⁻, 0,3 – 17,0 µM de N-NO₃⁻, 3,1 – 73,3 µM para N-amoniacal e 98,9 – 172,6 µM de Si - Silício Reativo (SiRD). Essas concentrações foram pelo menos uma ordem de magnitude superior do que aquelas encontradas na água superficial, as quais situaram-se entre: 0,1 – 0,7 µM para P-PO₄⁻³, n.d. – 0,8 µM para o N-NO₂⁻, n.d. –

4,8 μM para N-NO_3^- , n.d. – 2,3 μM para N-N amoniacal e 2,9 – 34,9 μM para Si-Silício reativo.

No oceano, a salinidade variou entre 35,5 – 36,1 (Tab.2). As atividades de ^{222}Rn variaram entre 0,9 – 17,1 Bqm^{-3} e de ^{226}Ra entre 1,7 – 1,2 Bqm^{-3} . Nas séries temporais, realizadas em três estações costeiras (Praias da Cal, Guarita e Itapeva), o nível da coluna d'água do mar teve uma variação máxima de 20 cm e a atividade de radônio foi bastante variável ao longo do tempo e entre as estações (Fig. 3.2).

Tabela 1. Atividades de isótopos e concentrações de nutrientes no estuário subterrâneo (SE) da área de estudo, durante o verão austral de 2013.

Prof.	Latit.	Long.	Salin.	^{222}Rn	Erro	^{226}Ra	Erro	N-NH_4^+	P-PO_4^{3-}	N-NO_2^-	N-NO_3^-	SiRD	
(m)	(GG,GGG)			($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$)		($\text{dpm}\cdot 100\text{L}^{-1}$)				μM			
SE1	1	-29,36	-49,73	32,29	91,45	39,77	n.m.	n.m.	73,27	16,09	0,43	1,66	134,07
SE1	2	-29,36	-49,73	19,10	83,90	38,81	n.m.	n.m.	48,75	5,74	0,28	5,06	172,58
SE2	1	-29,38	-49,72	30,80	164,75	49,99	n.m.	n.m.	58,91	2,12	0,16	0,55	129,63
SE2	2	-29,38	-49,72	14,60	157,77	72,96	n.m.	n.m.	51,98	8,35	0,32	0,63	98,86
SE3	1	-29,35	-49,73	31,50	95,47	39,87	n.m.	n.m.	19,91	3,86	0,24	3,27	121,77
SE3	1,5	-29,35	-49,73	24,60	99,76	29,41	n.m.	n.m.	15,60	2,18	6,99	16,91	134,01
SE4	1	-29,36	-49,74	11,8	394,65	21,12	10,00	3,16	29,28	6,33	0,49	0,73	148,29
SE5	1	-29,36	-49,74	11,1	432,86	20,81	16,06	4,01	3,12	20,87	0,72	0,30	157,96
SE6	1	-29,38	-49,75	11,8	407,47	20,19	24,38	4,94	20,55	17,27	0,19	0,30	131,64
SE7	1	-29,38	-49,76	11,1	292,74	17,11	25,75	5,07	68,62	7,04	0,31	0,89	103,99

* n.m = não medido.

Tabela 2. Atividades de isótopos e concentrações de nutrientes na água marinha superficial, coletadas no litoral norte do Rio Grande do Sul, durante o verão austral de 2013.

	Prof.	Lati.	Long.	Salin.	²²² Rn	Erro	²²⁶ Ra	Erro	N-NH ₄ ⁺	P-PO ₄ ³⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	SiRD
	(m)	(GG,GGG)			(Bq·m ⁻³)		(dpm.100L ⁻¹)		μM				
SW1	~1,5	-29,35	-49,73	n.m.	21,42	9,72	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
SW2	~1,5	-29,36	-49,73	35,4	3,87	5,29	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
SW3	~1,5	-29,36	-49,76	35,6	0,87	2,61	n.m.	n.m.	n.m.	0,68	0,07	4,84	23,41
SW4	5	-29,31	-49,63	35,3	n.m.	n.m.	9,24	3,04	2,28	0,55	0,13	0,42	13,59
SW5	5	-29,37	-49,51	35,5	n.m.	n.m.	7,97	2,82	1,41	0,22	n.d.	1,43	6,73
SW6	5	-29,47	-49,59	35,7	2,72	6,18	7,21	2,69	0,87	0,18	n.d.	0,41	5,94
SW7	5	-29,41	-49,71	35,6	n.m.	n.m.	8,79	2,96	0,20	0,28	0,27	0,25	15,89
SW8	5	-29,30	-49,70	35,6	11,62	9,06	8,21	2,87	n.d.	0,33	0,27	0,88	10,37
SW9	5	-29,34	-49,70	35,6	12,56	8,74	8,28	2,88	0,67	0,42	0,48	1,60	11,30
SW10	5	-29,37	-49,73	35,6	8,70	8,42	6,95	2,64	0,33	0,37	0,26	1,05	11,77
SW11	5	-29,56	-49,85	35,6	17,05	11,40	8,93	2,99	1,00	0,54	0,82	1,76	13,87
SW12	5	-29,73	-49,92	35,5	8,39	8,87	10,56	3,25	0,20	0,29	0,13	0,45	12,94
SW13	5	-29,85	-49,97	35,5	4,74	7,65	9,92	3,15	0,33	0,28	0,44	n.d.	12,71
SW14	5	-30,06	-50,04	35,5	7,53	8,22	8,51	2,92	0,73	0,37	0,44	n.d.	16,52
SW15	5	-30,20	-50,09	35,6	8,00	8,27	10,35	3,22	n.d.	0,39	0,44	0,10	14,88

* n.m = não medido; n.d. = não detectado.

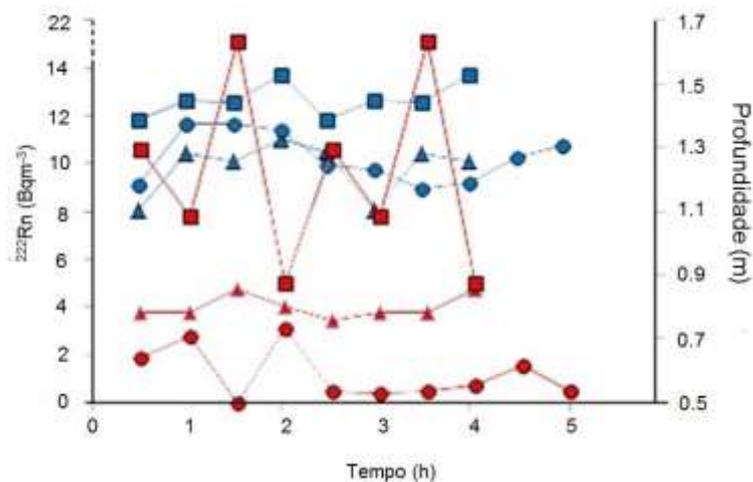


Figura 3.2. Variação da profundidade da coluna de água (em azul) e da atividade de ^{222}Rn (em vermelho) ao longo do tempo nas Praias da Cal (quadrados), da Guarita (triângulos) e de Itapeva (círculos).

4. Discussão

4.1 Estimativa da taxa de descarga de água subterrânea

As séries temporais de radônio em três estações no mar (Cal, Guarita e Itapeva) foram utilizadas para estimar as taxas SGD, com base em um modelo de estado não-estacionário (anexo I), descrito por Burnett e Dulaiova (2003). Há incertezas nessas estimativas, sendo a mais importante delas relacionada à variação intrínseca das atividades de ^{222}Rn na água subterrânea, o que torna difícil a determinação da atividade no fluido advectado, conforme discutido em outros estudos (Charette, 2007;. Kroeger *et al.*, 2007; Schmidt *et al.*, 2010;. Santos *et al.*, 2010; Null *et al.*, 2012). Estes estudos não foram conclusivos quanto a forma de determinação mais representativa desta atividade e consideraram: a média da atividade de ^{222}Rn na água subterrânea rasa (< 1 m), na água subterrânea profunda (> 3 m) ou a concentração de ^{222}Rn obtida a partir do experimento de equilíbrio com o sedimento, descrito em Burnett e Dulaiova (2003). No presente trabalho, assumiu-se uma atividade constante

no fluido advectado, definido como a média das atividades encontradas no estuário subterrâneo (profundidades entre 1 e 2 m) da área estudada ($217,55 \pm 121 \text{ Bq m}^{-3}$, $n = 10$).

Espacialmente, as maiores atividades de radônio foram encontradas na Praia da Cal (SW1), a qual tem como principal característica o leito formado por rochas fraturadas, sotopostas ao sedimento de origem quaternária e as atividades mais baixas foram encontradas na Praia de Itapeva. A taxa de advecção de água subterrânea total estimada, necessária para equilibrar o excesso ^{222}Rn na coluna de água, após realizadas as correções de perdas e ganho de ^{222}Rn , foi bastante variável espaço-temporalmente: de 0 até $15,3 \text{ cm dia}^{-1}$ na Praia da Cal (SW1), $0,2 - 9,2 \text{ cm dia}^{-1}$ na Praia Guarita (SW2) e $0,2 - 4,4 \text{ cm dia}^{-1}$ da Praia de Itapeva (SW3). Neste trabalho, a difusão do sedimento não foi considerada, em função de ser pouco significativa para diversos ambientes (Crusius *et al.*, 2005; Burnett *et al.*, 2007; Santos e Eyre, 2011; Santos *et al.*, 2013). A atividade do ^{226}Ra , uma das fontes (ganho) de ^{222}Rn para a coluna de água, incluída no modelo, foi desprezível. A perda de ^{222}Rn para a atmosfera foi estimada entre $25,2$ e $1519,0 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e a perda por mistura, entre $40,9$ a $370,7 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

O Coeficiente de Correlação de Spearman entre a altura de coluna d'água e a atividade de ^{222}Rn no mar foi significativo ($r=0,55$), mas a variação de ^{222}Rn teve uma dinâmica mais intensa do que a da coluna de água, reduzindo o grau de correlação entre essas variáveis. Estes resultados sugerem que o processo de advecção não está em estado estacionário na escala de tempo de horas, mas ocorre de forma episódica, possivelmente como resposta às diversas forçantes hidrológicas, como correntes e *setup* de ondas, como apontado por outros estudos em diferentes locais (Michael *et al.*, 2005; Moore e Wilson, 2005).

Espacialmente, o padrão de descarga também foi heterogêneo, em função dos sistemas aquíferos que chegam a costa serem classificados como aquíferos

sedimentares (GAS) e de rocha fraturada (SGAS), parcialmente cobertos por sedimentos do Pleistoceno e Holoceno (Tomazelli e Villwock, 2005; Bonotto, 2011). Na área de estudo, onde essas rochas afloram além da linha de costa, a água subterrânea pode fluir através das fraturas (vias de percolação preferenciais), produzindo padrões espacialmente irregulares de SGD, como encontrado na região de Ubatuba (Oliveira *et al.*, 2003; Moore e Oliveira, 2008). Além disso, segundo estes mesmos autores, em qualquer lugar em que múltiplos aquíferos e unidades confinantes coexistirem, cada aquífero terá sua própria interface de água doce e salgada, o que contribuirá para o padrão heterogêneo da descarga.

A extensão da linha de costa na qual foram realizadas as medidas das séries temporais (8 km) foi selecionada com base nas características geológicas locais, ou seja, na área em que os Sistemas Aquíferos Guarani e Serra Geral se aproximam do oceano costeiro. A distância da linha de costa em que o processo de SGD ocorre foi inferido a partir da área em que a atividade de ^{222}Rn é próxima à média obtida nos pontos onde foram realizadas as séries temporais ($\sim 8 \text{ Bq m}^{-3}$). Assim, assumindo a média das taxas da SGD dos três pontos ($6,9 \times 10^{-2} \text{ m dia}^{-1}$), chega-se a uma estimativa de $7,2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ como média de fluxo nesta região. O volume de água subterrânea advectado neste caso não é elevado, visto que corresponde a apenas 45% do fluxo do Rio Mampituba, considerado um sistema de pequeno porte. Entretanto, o fluido advectado via SGD é, em média, de duas a três ordens de magnitude mais concentrado em elementos dissolvidos do que dos aportes superficiais (Burnett *et al.*, 2003) e, portanto, o impacto biogeoquímico desta descarga subterrânea no oceano é expressivamente maior.

4.2 Distribuição da salinidade e de nutrientes em função da SGD

A baixa variação da salinidade na água costeira adjacente indica uma influência insignificante do Rio Mampituba e um valor quase constante, independente da distância da costa (Fig. 3.3), sugerindo que a SGD também não alterou a salinidade

neste ambiente. No processo de descarga de água subterrânea, por definição, o fluido advectado pode ser constituído tanto de água doce como de água do mar recirculada no estuário subterrâneo (Moore, 1999). A salinidade média do fluido advectado na área de estudo foi assumida como 25,5, a média das amostras do estuário subterrâneo, enquanto na zona de surf adjacente a salinidade média foi de 35,5. Então, baseado em um balanço de sal, 28% da SGD é composta de água doce ($2,0 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$) e os 72% restantes ($5,2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$), por água do mar recirculada. Portanto, a ocorrência desse processo não altera, necessariamente, a salinidade do corpo d'água receptor, motivo pelo qual a salinidade não é ordinariamente utilizada como um traçador da SGD.

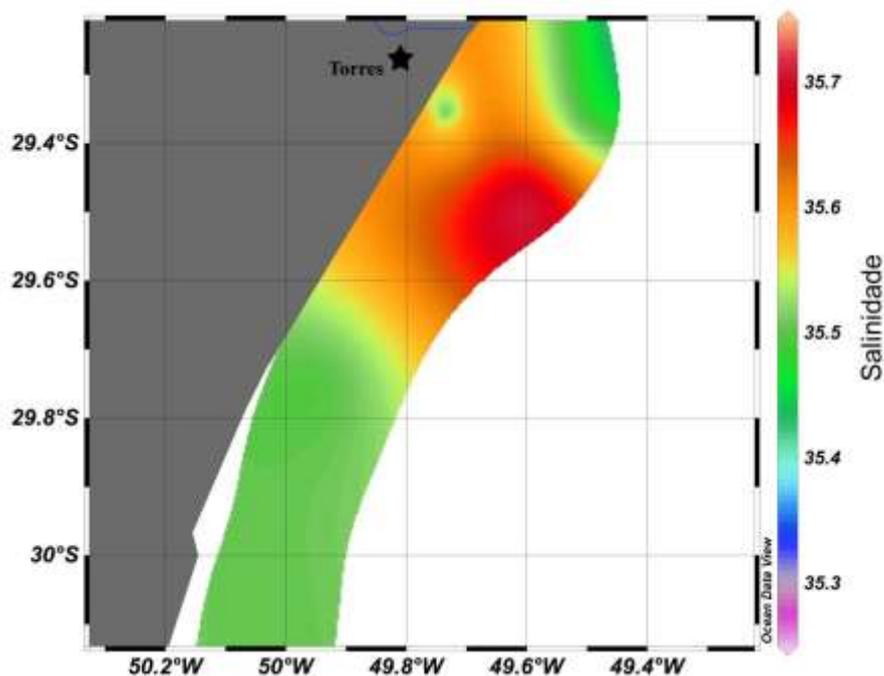


Figura 3.3. Distribuição espacial da salinidade na região amostrada, em 5 m de profundidade.

O silicato, por outro lado, tem sido considerado um bom traçador da descarga de água subterrânea em águas costeiras (Kim *et al.*, 2005; Attisano *et al.*, 2013). Na região estudada, a água do estuário subterrâneo teve concentrações elevadas de silício, formando um gradiente negativo com o aumento da distância da linha de costa (*i.e.*, 12,58 μM na zona de arrebentação e 3,35 μM na antepraia), indicando que há influência da SGD na variação espacial costeira das concentrações deste elemento (Fig. 3.4). O silicato pode ser removido como sílica biogênica na interface zona de arrebentação – antepraia e não remineralizado tão rapidamente quanto N e P. Segundo Niencheski *et al.* (2007), essa rápida ciclagem de N e P, associado às elevadas taxas de produção primária na zona de arrebentação pode ser um mecanismo eficiente de trapeamento da sílica nesta região, contribuindo para esse gradiente acentuado.

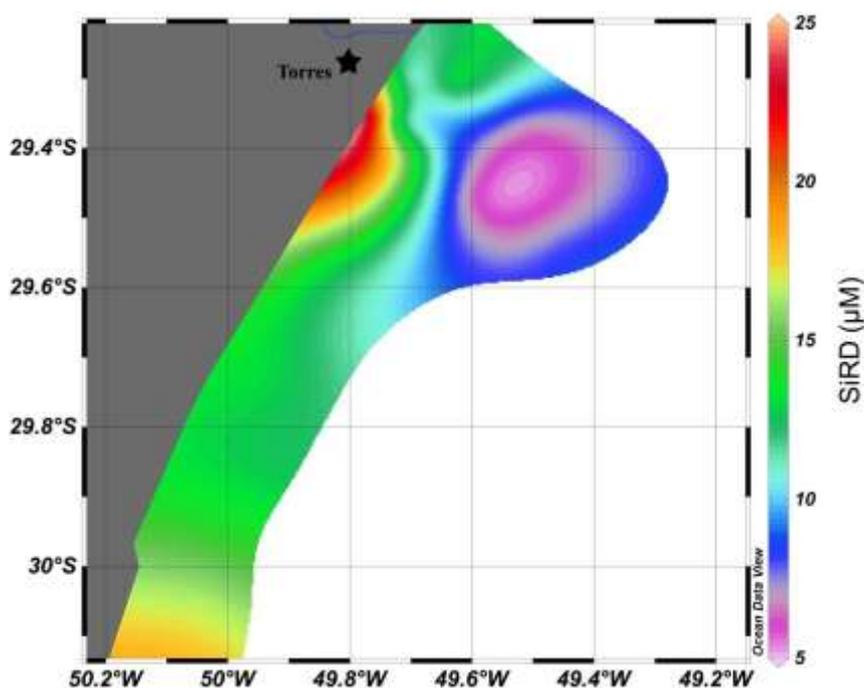


Figura 3.4. Distribuição de Silício reativo dissolvido (SiRD), em μM , na água marinha (5 m de profundidade) do litoral norte do Rio Grande do Sul, durante o verão austral de 2013.

O fosfato teve um comportamento semelhante ao SiRD, mas com um gradiente mais suave com o aumento da distância da linha de costa, em média: 8,98 μM na água subterrânea, 0,39 μM de P-PO_4^{3-} na zona de arrebenção e 0,30 μM de P-PO_4^{3-} na antepiraia (Fig. 3.5). A distribuição espacial do nitrogênio inorgânico dissolvido (NID: somatório de N-NO_2^- , N-NO_3^- e N amoniacal), no entanto, teve um padrão mais irregular, com pontos de elevada (baixa) concentração em áreas mais afastadas (próximas) da costa. Em média, as concentrações de NID foram: 43,04 μM na água subterrânea, 1,82 μM na zona de arrebenção e 3,87 μM na antepiraia, conforme apresentado na figura 3.5.

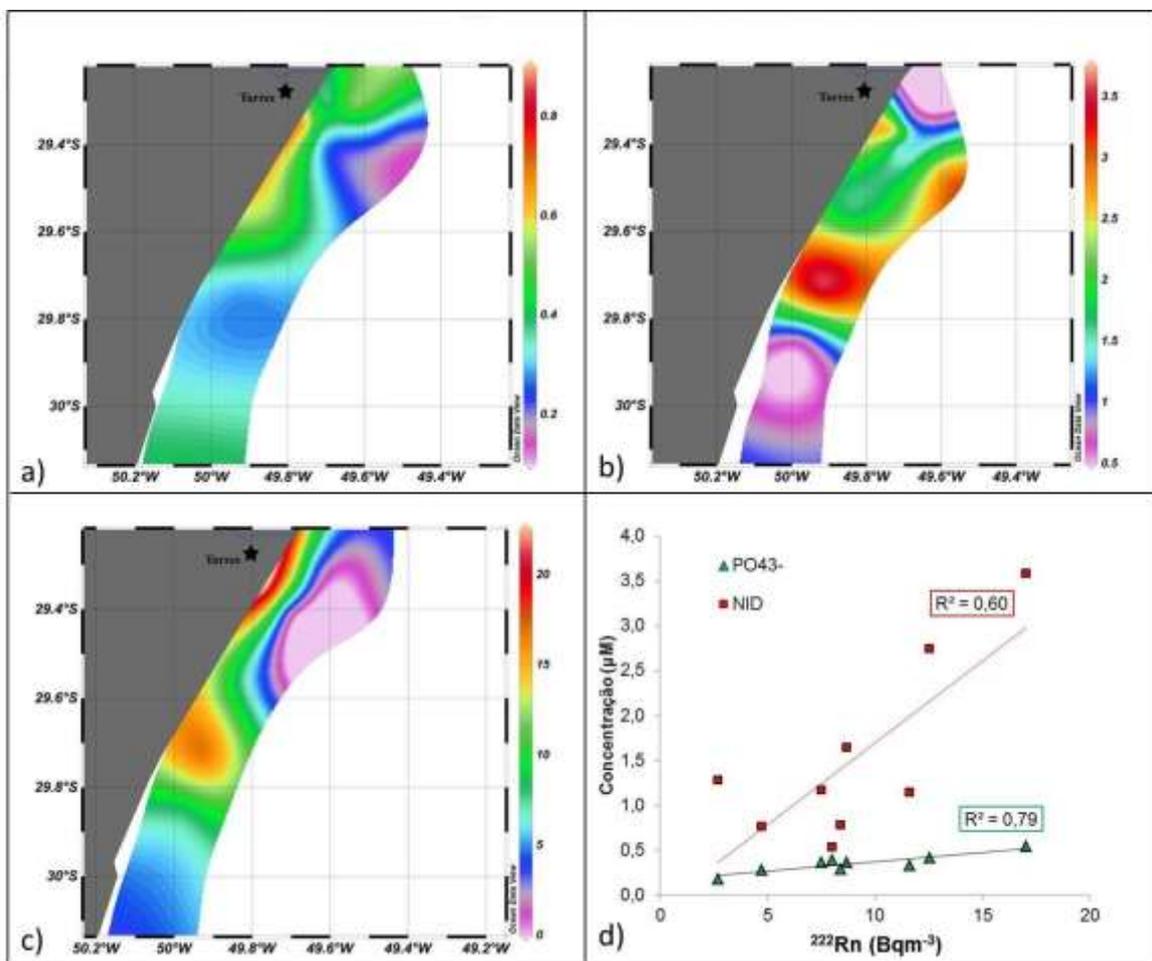


Figura 3.5. Distribuição de: a) PO_4^{3-} (μM), b) NID (μM), c) ^{222}Rn (Bq m^{-3}) na água marinha (5 m de profundidade) do litoral norte do Rio Grande do Sul, durante o verão

austral de 2013 e d). Gráfico contendo os coeficientes de Correlação de Spearman entre ^{222}Rn , NID e PO_4^{3-} .

A distribuição dos produtores primários no oceano não é uniforme e ocorre em manchas que podem variar de alguns metros a centenas de quilômetros (Heileman e Gasalla, 2008). Possivelmente, essa distribuição irregular do NID, principal nutriente limitante da Plataforma Continental, decorre de sua depleção mais dinâmica, o que poderia ser melhor avaliado a partir de dados de clorofila – α . Possivelmente pelo mesmo motivo, a correlação entre o radônio e o PO_4^{3-} foi maior do que entre o radônio e o NID das amostras de água superficial (Fig. 3.5).

Por outro lado, por serem significativos, ambos os graus de correlação confirmam que a origem do N e P neste ambiente é relacionada à SGD. Enquanto a distribuição de N e P é associada principalmente à atividade biogeoquímica, ao escoamento superficial e à difusão de sedimentos, a água subterrânea é a única grande fonte de radônio para as águas superficiais (Santos *et al.*, 2011). A descarga de águas subterrâneas é, portanto, a fonte responsável pelo aumento tanto do radônio como do N e do P em águas superficiais (Santos *et al.*, 2013).

4.3 Contribuição da SGD à produtividade primária

A descarga de água subterrânea foi ao longo de décadas, ignorada como uma importante fonte de nutrientes, mas agora é reconhecida como uma parte relevante do sistema biogeoquímico costeiro (Moore, 2010). Na área de estudo, embora a taxa de SGD seja heterogênea, uma estimativa aproximada do volume de água advectado ($\text{m}^3 \text{dia}^{-1}$) e consequente aporte de nutrientes pode ser feito a partir da seleção apropriada da área em que este processo ocorre.

Como as concentrações de nutrientes na água subterrânea são mais de uma ordem de magnitude maior do que nas águas superficiais, este processo pode desempenhar um papel significativo na produtividade local. O nitrogênio inorgânico,

em especial, é o nutriente limitante da produtividade primária em águas costeiras e oceânicas, por ter uma depleção mais rápida que os demais nutrientes (Burford e Rothlisberg, 1999). Através da multiplicação das médias da taxa de SGD pela concentração de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) nas águas subterrâneas (~43 μM), estima-se que um total $3,0 \times 10^4 \text{ mol dia}^{-1}$ de NID sejam procedentes da descarga de água subterrânea.

Assumindo as proporções de Redfield (1963), C:N = 106:16, e que a produção primária seja limitada pelo nitrogênio, pode-se estimar a produtividade suportada pela SGD. Baseado na dinâmica de acumulação do fitoplâncton na zona de surf, em resposta às forçantes físicas, principalmente correntes costeiras, vento e a disponibilidade de nutrientes (Odebrecht *et al.*, 1995; Odebrecht *et al.*, 2013), Niencheski *et al.* (2007) estimaram essa produtividade para a região adjacente à Lagoa dos Patos ($3000 \text{ gC m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), admitindo a produção primária acumulada em 100 m de zona de surf. Considerando que na região norte do Rio Grande do Sul também ocorra o acúmulo dos produtores primários em 100 m, a produtividade primária suportada pela SGD nos 8 km de linha de costa considerados é de $\sim 1,1 \times 10^3 \text{ gC m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Esse valor representa um terço do estimado para as adjacências da Lagoa dos Patos (total de 240 km de linha de costa), reafirmando a importância do processo de SGD oriunda dos Sistemas Aquíferos Guarani e Serra Geral para a região enfocada.

5. Conclusão

As taxas de SGD estimadas para o litoral norte do Rio Grande do Sul são bastante variáveis espaço-temporalmente. A heterogeneidade espacial decorre da presença das falhas geológicas que controlam a entrada de água subterrânea no oceano na região, servindo como dutos preferenciais da água que é posteriormente descarregada através do sedimento permeável. A variação temporal ocorre em função da flutuação das forçantes físicas.

O volume de água subterrânea advectado, quando extrapolado, é equivalente a, pelo menos, $7,2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, duas ordens de magnitude inferior ao estimado para os 240 km de costa adjacente a Lagoa dos Patos ($8,5 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$).

O fluxo de nitrogênio associado à descarga de água subterrânea pode contribuir significativamente com a produtividade primária. Portanto, embora a descarga desses sistemas aquíferos ocorra em uma área limitada da linha de costa (8 km), localmente desempenha um papel significativo na biogeoquímica da região. Salienta-se, no entanto, que, como nitrogênio pode ser reciclado várias vezes no ambiente marinho, a contribuição da SGD para a produção primária pode ser indiretamente maior do que esta estimativa.

O presente estudo quantifica a descarga de água subterrânea, oriunda de sistemas aquíferos profundos na região costeira adjacente a Torres - RS. Futuros estudos deverão apontar, portanto, a contribuição desses sistemas na descarga de água subterrânea próximo à região do Talude e suas consequências na exportação de nutrientes além da Plataforma Continental.

Referências bibliográficas

- Attisano, K. K.; Niencheski, L. F. H.; Milani, I. C. B.; Machado, C. S.; Milani, M. R.; Zarzur, S. 2008. Contribution from continental groundwater to the shelf zone in Albardão area, RS, Brazil. *Braz. J. Oceanogr.*, 56 (3): 189-200.
- Attisano, K. K.; Santos, I. R.; Andrade, C. F. F.; Paiva, M. L. de; Milani, I. C. B. and Niencheski, L. F. H., 2013. Submarine groundwater discharge revealed by radium isotopes (Ra-223 and Ra-224) near a paleochannel on the Southern Brazilian continental shelf. *Braz. J. oceanogr.* 61(3), 195-200.
- Baumgarten, M. G. Z.; Wallner-Kersanach, M.; Niencheski, L. F. H. Manual de análises em oceanografia química. 2. ed. Rio Grande: FURG, 2010. 132 p.

- Bonotto, D. M., 2011. Natural radionuclides in major aquifer systems of the Paraná sedimentary basin, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*. 69 (10), 1572-1584. DOI: 10.1016/j.apradiso.2011.06.002
- Burford M. A.; Rothlisberg, P. C. 1999. Factors limiting phytoplankton production in a tropical continental shelf ecosystem. *Est. Coas. Shelf Sci.*, 48: 541-549.
- Burnett, W. C., Dulaiova, H. 2003 Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *Journal of Environmental Radioactivity* 69: 21–35.
- Burnett, W. C.; Aggarwal, P. K.; Aureli, A.; Bokuniewicz, H.; Cable, J. E.; Charette, M. A.; Kontar, E.; Krupa, S. 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Sci. Total Environment*, 367(2-3): 498-543.
- Burnett, W. C.; Peterson, R.; Moore, W. S.; Oliveira, J. 2008. Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge: results from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, 76 (3): 501-511.
- Burnett, W., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W.S., Taniguchi, M., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry* 66 (3), 3–33.
- Burnett, W.C., *et al.*, 2006a. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment* 367 (2–3), 498–543.
- Burnett, W.C., G. Kim, and D. Lane-Smith. 2001. A continuous monitor for assessment of ²²²Rn in the coastal ocean. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 249: 167–172.
- Burnett, W.C., I.R. Santos, Y. Weinstein, P.W. Swarzenski, and B. Herut. 2007. Remaining uncertainties in the use of Rn-222 as a quantitative tracer of submarine groundwater discharge. In *A new focus on groundwater-seawater*

- interactions. Publication No 312, ed. W. Sanford, C. Langevin, M. Polemio, and P. Povinec, 109– 118. Perugia: IAHS.
- Burnett, W.C., R.N. Peterson, I.R. Santos, and R.W. Hicks. 2010. Use of automated radon measurements for rapid assessment of groundwater flow into Florida streams. *Journal of Hydrology* 380: 298–304.
- Cable, J.E., Burnett, W.C., Chanton, J.P., Weatherly, G.L., 1996. Estimating groundwater discharge into the northeastern Gulf of Mexico using radon-222. *Earth and Planetary Science Letters* 144 (3–4), 591–604.
- Charette, M. A. Sholkovitz, E. R. 2006. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of the pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 811–826.
- Charette, M.A. 2007. Hydrologic forcing of submarine groundwater discharge: Insight from a seasonal study of radium isotopes in a groundwater-dominated salt marsh estuary. *Limnology and Oceanography* 52: 230–239.
- Charette, M.A.; Splivallo, R.; Herbold, C.; Bollinger, M.S. ; Moore, W.S. 2003 Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes. *Mar. Chem.*, 84 (1-2): 113-121.
- Church, T. M. 1996. An underground route for the water cycle. *Nature*, 380: 579 – 580.
- Corbett, D. R., Dillon, K., Burnett, W. 2000. Tracing Groundwater Flow on a Barrier Island in the North-east Gulf of Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51: 227–242.
- Crusius, J., D. Koopmans, J.F. Bratton, M.A. Charette, K. Kroeger, P. Henderson, L. Ryckman, K. Halloran, and J.A. Colman. 2005. Submarine groundwater discharge to a small estuary estimated from radon and salinity measurements and a box model. *Biogeosciences*, 2: 141–157.
- D'Aquino, C.A., Andrade Neto, J.S., Barreto, G.A.M, Schettini, A.A.F, 2011. Caracterização oceanográfica e do transporte de sedimentos em suspensão no estuário do Rio Mampituba, SC. *Revista Brasileira de Geofísica*. 29 (2): 217-230.

- Dulaiova, H., Burnett, W. C. 2006. Radon loss across the water-air interface (Gulf of Thailand) estimated experimentally from ^{222}Rn - ^{224}Ra . *Geophysical Research Letters*, 33: 5606.
- Esteves, L. S. Williams, J. J., Dillenburg, S. R. 2006. Seasonal and Interannual Influences on the Patterns of Shoreline Changes in Rio Grande do Sul, Southern Brazil. *Journal of Coastal Research*, 22 (5): 1076 – 1093.
- Godoy, J. M. Souza, T. A., Godoy, M. P., Moreira, I. Carvalho, Z. L. Lacerda, L. D., Fernandes, F. C. 2013. Groundwater and surface water quality in a coastal by with negligible fresh groundwater discharge: Arraial do Cabo, Brazil. *Mar. Chem.* 156: 85-97.
- Heileman, S. and Gasalla, M. A., 2008. South Brazil Shelf LME. In Sherman, K., Hempel, G. (eds.), 2008. *The UNEP Large Marine Ecosystem Report: A perspective on changing conditions in LMEs of the world's Regional Seas*. UNEP Regional Seas Report and Studies, 182. United Nations Environment Programme. Nairobi, Kenya.
- Kim, G.; Lee, K.K.; Park, K.S.; Hwang, D.W. ;Yang, H.S. 2003. Large submarine groundwater discharge (SGD) from a volcanic island. *Geophys. Res. Letts.*, v. 30 (21): 2098.
- Kim, G.; Ryu, J. W.; Yang, H. S.; Yun, S. T. 2005. Submarine groundwater discharge (SGD) into the Yellow Sea revealed by Ra-228 and Ra-226 isotopes: Implications for global silicate fluxes. *Earth Planet. Sci. Letts*, 237 (1-2): 156-166.
- Kroeger, K.D., P.W. Swarzenski, W.J. Greenwood, and C. Reich. 2007. Submarine groundwater discharge to Tampa Bay: Nutrient fluxes and biogeochemistry of the coastal aquifer. *Marine Chemistry* 104: 85–97.
- MacIntyre, S., R. Wanninkhof, and J. P. Chanton (1995), Trace gas exchange across the air-sea interface in freshwater and coastal marine environments, in *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions From Soil and Water*, edited by P. A. Matson and R. C. Harris, pp. 52 – 97, Blackwell Sci. Malden, Mass.

- Michael, H.A., Mulligan, A.E., Harvey, C.H., 2005. Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. *Nature* 436, 1145e1148.
- Moore, W. S. 1996. Large groundwater inputs to coastal environments revealed by ²²⁶Ra enrichments. *Nature*, 380: 612-614.
- Moore, W. S. 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry*, 65: 111–125.
- Moore, W. S. 2010. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 2: 59–88.
- Moore, W.S., 1984. Radium isotope measurements using germanium detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 223: 407 - 411.
- Moore, W.S., Oliveira, J. 2008. Determination of residence time and mixing processes of the Ubatuba, Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 512-521.
- Moore, W.S., Reid, D.F., 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *Journal of Geophysical Research* 90, 6983–6994.
- Moore, W.S., Wilson, A.M., 2005. Advective flow through the upper continental shelf driven by storms, buoyancy, and submarine groundwater discharge. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 564e576.
- Niencheski, L.F.H., Windom, H.L., Moore, W.S., Jahnke, R.A. 2007. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. *Mar. Chem.*, v.106, p. 546–561.
- Null, K.A., N.T. Dimova, K.L. Knee, B.K. Esser, P.W. Swarzenski, M.J. Singleton, M. Stacey, and A. Paytan. 2012. Submarine groundwater discharge-derived nutrient loads to San Francisco Bay: Implications to future ecosystem changes. *Estuaries and Coasts* 35: 1299–1315.
- Odebrecht, C., Segatto, A.Z., Freitas, C.A., 1995. Surf-zone chlorophyll la variability at Cassino Beach, Southern Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 41, 81–90.

- Odebrecht, C, Du Preez, D. R Abreu, P. C., Campbell, E. E. 2013. Surf zone diatoms: A review of the drivers, patterns and role in sandy beaches food chains. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, (in press):1 – 12.
- Oliveira, J.; Burnett, W. C.; Mazzilli, B. P.; Braga, E. S.; Farias, L. A.; Christoff, J.; Furtado, V. V. 2003 Reconnaissance of submarine groundwater discharge at Ubatuba coast, Brazil, using ^{222}Rn as a natural tracer. *J. Environ. Radioactivity*, 69 (1-2): 37-52.
- Pereira, P. S. Calliari, L. S., Barletta, R. C. 2010. Heterogeneity and homogeneity of Southern Brazilian beaches: A morphodynamic and statistical approach. *Continental Shelf Research* 30: 270–280.
- Peterson, R.N., I.R. Santos, and W.C. Burnett. 2010. Evaluating groundwater discharge to tidal rivers based on a Rn-222 time-series approach. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 86: 165–178.
- Post, V. E. A. 2005. Fresh and saline groundwater interaction in coastal aquifers: Is our technology ready for the problems ahead? *Hydrogeol. J.*, 13: 120–123.
- Post, V. E. A., Groen, J. Kooi, H. Person, M. Ge, S. Edmunds, W. M. 2013. Offshore fresh groundwater reserves as a global phenomenon. *Nature*, 504: 71 – 78.
- Povinec, . P., Oliveira, J., Braga, E. S., Comanducci, J-F., Gastaud, J., Groening, M., Levy-Palomo, I., Morgenstern, U., Top, Z. 2008. Isotopic, trace element and nutrient characterization of coastal Waters from Ubatuba inner shelf area, southeastern Brazil. *Estuarine, Coastal and shelf Science*, 522 – 542.
- Santos, I. R., Burnett, W. C., Godoy, J. M. 2008a. Radionuclides as tracers of coastal processes in Brazil: review, synthesis, and perspectives. *Brazilian Journal of Oceanography*, 56(2):115-131.
- Santos, I. R., de Weys, J., Tait, D. R., Eyre, B. D. 2013. The Contribution of Groundwater Discharge to Nutrient Exports from a Coastal Catchment: Post-Flood Seepage Increases Estuarine N/P Ratios. *Estuaries and Coasts*, 36: 56–73.

- Santos, I. R., Lechuga-Deveze, C., Peterson, R. N. Burnett, W. C. 2011. Tracing submarine hydrothermal inputs into a coastal bay in Baja California using radon. *Chemical Geology* 282, 1–10.
- Santos, I. R., Lechuga-Deveze, C., Peterson, R. N., Burnett, W. C. 2011. Tracing submarine hydrothermal inputs into a coastal bay in Baja California using radon. *Chemical Geology*, 282: 1–10.
- Santos, I. R., Niencheski, F., Burnett, W. Peterson, R. Chanton, J. Andrade, C. F. F., Milani, I. B. Schmidt, A. Knoeller, K. 2008b. Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. *Journal of Hydrology*, 353: 275–293.
- Santos, I.R., and B.D. Eyre. 2011. Radon tracing of groundwater discharge into an Australian estuary surrounded by coastal acid sulphate soils. *Journal of Hydrology*, 396: 246–257.
- Santos, I.R., W.C. Burnett, T. Dittmar, I.G.N.A. Suryaputra, and J. Chanton. 2009. Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 1325–1339.
- Schmidt, A., J.J. Gibson, I.R. Santos, M. Schubert, K. Tattrie, and H. Weiss. 2010. The contribution of groundwater discharge to the overall water budget of two typical Boreal lakes in Alberta/ Canada estimated from a radon mass balance. *Hydrology and Earth System Sciences* 14: 79–89.
- Stieglitz, T., Taniguchi, M., Neylon, S., 2008. Spatial variability of submarine groundwater discharge, Ubatuba, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 493-500.
- Taniguchi M., Stieglitz, T., Ishitobi, T., 2008. Temporal variability of water quality of submarine groundwater discharge in Ubatuba, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 484-492.

- Tomazelli, L.J., Villwock, J.A., 1992. Considerações Sobre o Ambiente Praial e a Deriva Litorânea de Sedimentos ao Longo do Litoral Norte do Rio Grande do Sul, Brasil. Pesquisas, Porto Alegre. 19, 3-12.
- Wanninkhof, R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, J. Geophys. Res., 97: 7373 – 7382.
- Werner, A. D. 2013. Seawater intrusion processes, investigation and management: recent advances and future challenges. Adv. Water Resour., 51: 3–26.
- Windom, H. L.; Moore, W. S.; Niencheski, F.; Jahnke, R. A. 2006. Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. Mar. Chem., 102: 252-266.

Considerações finais

A partir da assinatura isotópica da água (isótopos estáveis $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) de diferentes compartimentos hídricos, o presente trabalho constatou a advecção dos Sistemas Aquíferos Serra Geral e Guarani nos rios Paraná, Uruguai e Pelotas e uma maior abundância em isótopos pesados nas águas do GAS/SGAS em sua porção costeira da região sul do Brasil. Além disso, comprovou a presença de água subterrânea dos sistemas Serra Geral/Guarani no estuário subterrâneo da região de praia do litoral norte do Rio Grande do Sul. O fluxo de água subterrânea para o oceano nos 8 km de linha de costa da área estudada é de $7,2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$, duas ordens de magnitude inferior ao estimado para os 240 km de costa adjacente a Lagoa dos Patos ($8,5 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$). O fluxo de nitrogênio associado a essa descarga pode contribuir significativamente com a produtividade primária, desempenhando um papel significativo na biogeoquímica da região.

Em função da magnitude dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani, flutuações espaço – temporais de suas fontes e receptores de água podem refletir na variação das assinaturas isotópicas desses compartimentos hídricos. Este estudo aponta, para a necessidade do entendimento desses processos em longo prazo, principalmente as variações sazonais e de longo termo (e.g. El Niño e La Niña) e suas relações com o ciclo hidrológico (influências nas taxas de evaporação / precipitação e de descarga / recarga dos sistemas), o que poderá subsidiar estratégias para a adequação do manejo e conservação desses importantes recursos.

Este estudo quantifica a descarga de água subterrânea, oriunda de sistemas aquíferos profundos na região costeira adjacente a Torres - RS. Futuros estudos deverão avançar, portanto, no conhecimento dessa interação (GAS/SGAS – oceano) em direção ao oceano aberto e suas consequências na exportação de nutrientes além da região nerítica.

Anexo I: Estimativa do fluxo de água subterrânea via SGD utilizando o radônio (^{222}Rn) como traçador

1. Introdução

A estimativa da descarga de água subterrânea (SGD) a partir do uso do radônio é baseada na estimativa das entradas (aportes) e sumidouros (perdas) deste elemento no sistema costeiro estudado, através de um balanço de massa (Burnett *et al.*, 2001; Burnett e Dulaiova, 2003).

Como o ^{222}Rn encontra-se em todos os compartimentos do ambiente, a estimativa dos termos de entrada e saída em uma determinada área sob investigação é parte importante da aplicação desta ferramenta, assim como ocorre com qualquer outro traçador natural (Santos *et al.*, 2008). As entradas adicionais, além daquela efetuada pelo processo de interesse (*i.e.* SGD), incluem: o decaimento do ^{226}Ra dissolvido na coluna de água e a entrada pela interface bentônica, através de processos difusivos (decaimento do ^{226}Ra contido no sedimento) ou físicos (ressuspensão ou bioturbação do sedimento). Os termos referentes às perdas do traçador são: o decaimento do radônio, já que se trata de um elemento radioativo, a evasão atmosférica e os processos de mistura horizontal (Burnett *et al.*, 2003).

Mesmo existindo um número razoável de estudos voltados à quantificação da descarga de água subterrânea a partir do uso deste traçador, os cálculos que envolvem essa estimativa são geralmente muito pouco detalhados, o que dificulta a reprodução de estudos deste cunho, em ambientes diversos. Este anexo apresenta, a partir de uma revisão na bibliografia, uma descrição simples e clara das etapas dos cálculos e procedimentos necessários à aplicação dessa metodologia, a fim de facilitar a reprodução dessa importante estimativa.

Existem descritas na bibliografia pelo menos duas maneiras de estimar a descarga de água subterrânea a partir do uso de ^{222}Rn (Santos *et al.*, 2008). Ambos os

casos são baseados em um modelo de caixas, para o qual são estimadas as entradas e saídas de ^{222}Rn do sistema (Fig. 4.1). Os métodos assumem o estado estacionário e a coluna de água verticalmente homogênea. A diferença entre eles é a maneira pela qual a perda por mistura é estimada. O primeiro modelo é baseado na medida da variação temporal do ^{222}Rn na coluna de água em um ponto fixo (aqui tratado por série temporal), descrito por Burnett e Dulaiova (2003). O segundo é uma adaptação do método descrito em Glover *et al.* (2005), baseado na medida da distribuição espacial de ^{222}Rn em um gradiente perpendicular a linha de costa (Burnett *et al.*, 2006).

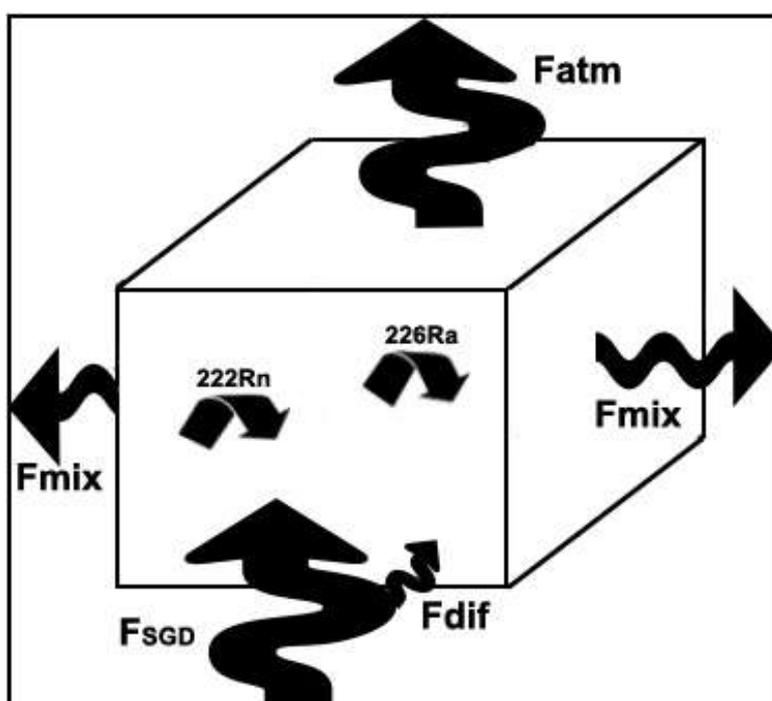


Figura 4.1. Modelo conceitual dos sumidouros (decaimento do ^{222}Rn , processos de mistura horizontal - F_{mix} e evasão atmosférica - F_{atm}), e das entradas (difusão de ^{222}Rn do sedimento - F_{dif} , decaimento do ^{226}Ra e advecção de água subterrânea - F_{SGD}) de ^{222}Rn , considerados na estimativa da descarga de água subterrânea (modificado de Burnett e Dulaiova, 2003).

O método utilizado neste estudo foi aquele descrito por Burnett e Dulaiova (2003), que tem como base o monitoramento do inventário de ^{222}Rn ao longo do tempo, descontando as perdas por evasão atmosférica e mistura com a água menos

concentradas em radônio (estações mais distantes da costa), sendo as variações dessas atividades observadas convertidas em fluxo.

Este anexo apresenta a sequência de procedimentos para a estimativa da descarga de água subterrânea utilizando o radônio como traçador tanto a partir do monitoramento do radônio ao longo do tempo (série temporal - item 2.1), como a partir do monitoramento da sua distribuição espacial (transecto - item 2.2).

2. Modelos de estimativa da descarga de água subterrânea

2.1 Estimativa da SGD a partir de séries temporais de ^{222}Rn

O princípio básico do uso de medidas contínuas de radônio para encontrar as taxas de advecção de água subterrânea é baseada no monitoramento do inventário de ^{222}Rn ao longo do tempo, dando subsídio para estimar as perdas atmosféricas e a mistura com a água superficial, através das mudanças na atividade, as quais podem ser convertidas em fluxos. Então, se a atividade de radônio do fluido advectado pode ser medida, pode-se facilmente converter o fluxo de ^{222}Rn em fluxo de água.

Um esquema da estratégia amostral necessária à aplicação deste modelo está apresentado na figura 4.2, na qual:

- **A** representa a amostragem do fluido advectante, frequentemente obtido a partir de piezômetros, medidores seepage ou câmaras bentônicas. Neste fluido a atividade de ^{222}Rn deve ser determinada.
- **B** representa um posto proximal a costa, no qual são feitas medidas consecutivas e concomitantes de ^{222}Rn (frequentemente obtidas com o sistema RAD-AQUA acoplado ao monitor RAD-7) com medidas da profundidade da coluna de água, para a qual geralmente são utilizados sensores de pressão, por exemplo *HOBO water level data logger*.
- **C** representa um ponto distal da costa, no qual deve ser realizado uma medida de ^{222}Rn (também a partir do sistema RAD-AQUA acoplado ao monitor RAD-7).

- **D** representa o ar atmosférico, o qual também deve ter a atividade de ^{222}Rn quantificada.

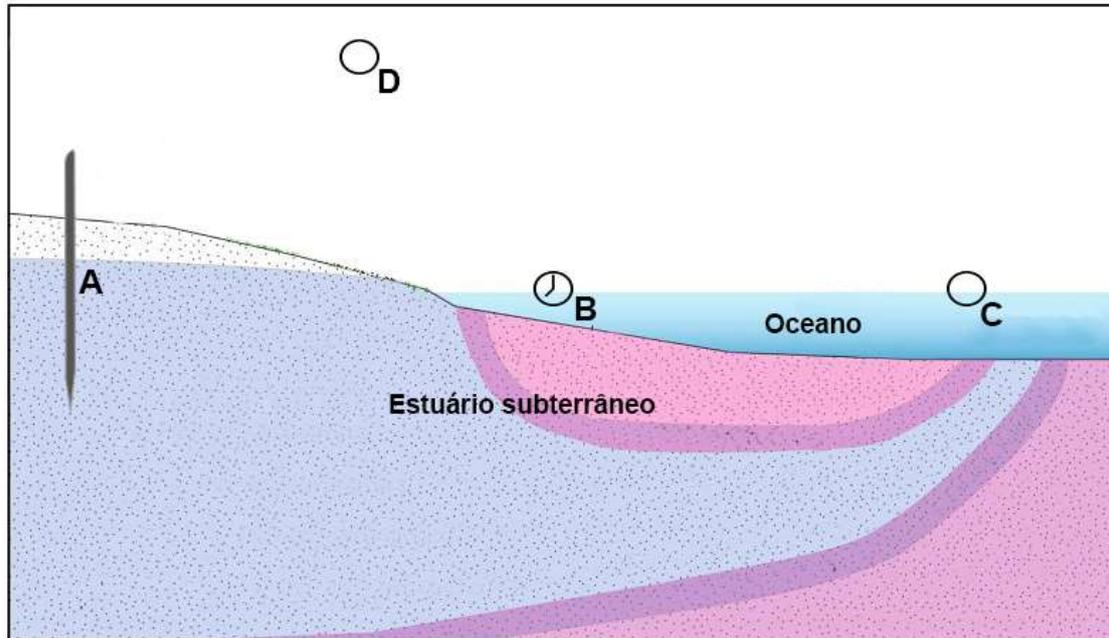


Figura 4.2. Esquema da estratégia amostral necessária à aplicação do modelo baseado na medida de séries temporais, sendo A o ponto de amostragem do fluido advectante, B o ponto de amostragem da série temporal, C o ponto de amostragem mais distante da costa e D representa o ar atmosférico.

2.1.1 Dados ambientais necessários

De maneira prática, as variáveis ambientais que devem ser determinadas para a aplicação deste modelo são:

- Medidas consecutivas da atividade de ^{222}Rn concomitantes a medidas da profundidade da coluna de água (série temporal). O número de medidas, a duração da mesma (Δt) e o intervalo entre elas dependerá do ambiente estudado e deverá responder às variações (físicas / hidrológicas) intrínsecas ao ambiente.

- Atividade de ^{222}Rn em um ponto mais afastado da costa ($^{222}\text{Rn}_{\text{off}}$).

- Atividade de ^{222}Rn no ar.

- Atividade de ^{222}Rn no fluido advectado (água subterrânea ou água intersticial), obtido a partir de piezômetros, medidores *seepage* ou câmaras bentônicas ($^{222}\text{Rn}_{pw}$). O número de amostras necessárias e as profundidades de amostragem dependerão da heterogeneidade e área do ambiente estudado.

- Velocidade do vento.

- Temperatura da água e do ar;

- Atividade de ^{226}Ra na coluna d'água (quando os fluxos são avaliados por um pequeno intervalo, de uma a duas horas, o decaimento do progenitor não é considerado);

- Atividade de ^{226}Ra no sedimento ou a determinação da atividade de equilíbrio (ver item 2.4), somada à determinação da porosidade, a qual pode ser estimada a partir do conteúdo de água do sedimento, assumindo uma densidade média do grão de $2,6 \text{ g cm}^{-3}$ (Santos *et al.*, 2008).

2.1.2 Procedimentos de cálculo

2.1.2.1 Excesso de radônio (Ex^{222}Rn)

Este termo refere-se ao ^{222}Rn contido na coluna de água que não é suportado pelo decaimento do ^{226}Ra , ou seja, desconta-se a produção de ^{222}Rn a partir do decaimento de seu progenitor. O ^{226}Ra encontra-se, em geral, em baixa concentração na coluna de água e de forma homogênea. Por isso, poucas medidas deste isótopo são necessárias e o mesmo valor pode ser utilizado para todas as medidas de ^{222}Rn ao longo do tempo. Como a proporção entre pai e filho é de 1 : 1 (^{226}Ra : ^{222}Rn), considera-se:

$$\text{Ex}^{222}\text{Rn} = {}^{222}\text{Rn}_w - {}^{226}\text{Ra}_w \quad (\text{Eq. I})$$

Sendo ${}^{222}\text{Rn}_w$ e ${}^{226}\text{Ra}_w$ as medidas da atividade de ^{222}Rn e ^{226}Ra (em Bq m^{-2}) na coluna d'água, respectivamente.

2.1.2.2 Inventário do Ex²²²Rn na coluna de água (I)

Calcula-se o inventário do excesso de ²²²Rn, através da multiplicação da atividade deste traçador pela profundidade da coluna de água nos respectivos intervalos de cada medida:

$$I(\text{Bq m}^{-2}) = \text{Ex}^{222}\text{Rn} (\text{Bq m}^{-3}) \times \text{profundidade (m)} \quad (\text{Eq. II})$$

2.1.2.3 Normalização do inventário pela profundidade (I_N)

Para minimizar a variação dos inventários em função das mudanças na coluna de água e conseqüente entrada (saída) de água menos (mais) concentrada em atividade de ²²²Rn ao longo do tempo, faz-se uma normalização do I (Bq m^{-2}) pela variação da coluna de água, ou seja, pela diferença entre as profundidades em função do tempo $t_1=x$ e $t_2=2x$ ($\Delta H = H_{2x} - H_x$, em metros), multiplicando-a pela:

- Caso 1: se ΔH do intervalo entre duas medidas subseqüentes for positivo (enchente), multiplica-se o ΔH pela atividade de ²²²Rn (Bq m^{-3}) no ponto mais distal da costa (²²²Rn_{off}).

$$\text{Maré} (\text{Bq m}^{-2}) = {}^{222}\text{Rn}_{\text{off}} \times \Delta H \quad (\text{Eq. III})$$

- Caso 2: se o ΔH do intervalo entre duas medidas subseqüentes for negativo (vazante), multiplica-se pela atividade de ²²²Rn (Bq m^{-3}) no ponto proximal a costa (²²²Rn_{on}).

$$\text{Maré} (\text{Bq m}^{-2}) = {}^{222}\text{Rn}_{\text{on}} \times \Delta H \quad (\text{Eq. IV})$$

Então, a normalização para cada intervalo será negativa para maré de enchente e positiva para maré vazante e pode ser expressa da seguinte maneira:

$$I_N (\text{Bq m}^{-2}) = I (\text{Bq m}^{-2}) + \text{Maré} (\text{Bq m}^{-2}) \quad (\text{Eq. V})$$

2.1.2.4 Correção do inventário pela evasão atmosférica (I*)

Os inventários normalizados (I_N) são, então, corrigidos pela respectiva perda atmosférica estimada para cada intervalo (item 2.3):

$$I_{\text{atm}} (\text{Bq m}^{-2}) = F_{\text{atm}} (\text{Bq m}^{-2} \text{s}^{-1}) \times \Delta t (\text{h}) \quad (\text{Eq. VI})$$

$$I^* (\text{Bq m}^{-2}) = I_{\text{cor}} (\text{Bq m}^{-2}) + I_{\text{atm}} (\text{Bq m}^{-2}) \quad (\text{Eq. VII})$$

2.1.2.5 Fluxo líquido de ^{222}Rn para a coluna de água (F_{net})

Calcula-se o fluxo líquido (F_{net}), a partir da divisão de cada inventário corrigido (I^*) pelo respectivo intervalo de duração de cada medida (Δt , em horas):

$$F_{\text{net}} (\text{Bq m}^{-2} \text{h}^{-1}) = I^* (\text{Bq m}^{-2}) / \Delta t (\text{h}) \quad (\text{Eq. VIII})$$

2.1.2.6 Cálculo do fluxo de mistura horizontal (F_{mix})

Fazendo a análise dos fluxos líquidos de ^{222}Rn (F_{net}) ao longo de toda a série temporal, estarão invariavelmente presentes fluxos negativos. Considera-se que o fluxo mais negativo corresponde à perda pelo processo de mistura:

$$F_{\text{mix}} (\text{Bq m}^{-2} \text{h}^{-1}) = \text{menor valor de } F_{\text{net}} \text{ ao longo de todas as medidas (Eq. IX)}$$

2.1.2.7 Cálculo do fluxo de água subterrânea (F_{SGD})

Conforme ilustrado anteriormente (Fig.4.1), o fluxo total é estimado a partir de um balanço dos fluxos (de entrada e de saída) de radônio para uma determinada unidade de volume, representado através da seguinte equação:

$$F_{\text{dif}} + F_{\text{SGD}} + ({}^{226}\text{Ra}\lambda_{222}) - ({}^{222}\text{Rn}\lambda_{222}) - F_{\text{atm}} - F_{\text{mix}} = 0 \quad (\text{Eq. X})$$

Sendo os termos $({}^{226}\text{Ra}\lambda_{222})$ e $({}^{222}\text{Rn}\lambda_{222})$ referentes, respectivamente, ao ganho de ^{222}Rn pelo decaimento do ^{226}Ra e a perda de ^{222}Rn pelo próprio decaimento, ambos multiplicados pela constante de decaimento do ^{222}Rn .

Como neste modelo (série temporal) os termos referentes à evasão atmosférica (F_{atm} – ver item 2.1.2.4) e ao decaimento do ^{226}Ra (Ex^{222}Rn – ver item 2.1.2.1) já estão considerados nas etapas de cálculo precedentes, a equação X pode ser reescrita como:

$$F_{\text{SGD}} (\text{Bq m}^{-2} \text{ h}^{-1}) = F_{\text{net}} + F_{\text{mix}} - F_{\text{dif}} \quad (\text{Eq. XI})$$

Assim, a partir do fluxo líquido de radônio (F_{net} – ver item 2.1.2.5) e do fluxo de mistura horizontal (F_{mix} – ver item 2.1.2.6) aferidos anteriormente e estimando-se o fluxo difusivo do sedimento (F_{dif} – ver item 2.4), obtém-se o fluxo de água subterrânea (F_{SGD}), em $\text{Bq m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

2.2 Estimativa da SGD a partir da distribuição espacial de ^{222}Rn (transecto perpendicular a linha de costa)

Uma segunda estratégia para estimar o fluxo de água subterrânea (via SGD) pode ser adaptada de um método bem estabelecido, no qual os coeficientes de advecção horizontal e de mistura são calculados através da medida da distribuição de traçadores radioativos, usando a equação de advecção-difusão no estado estacionário (Craig, 1969; Glover *et al.*, 2005).

Um esquema da estratégia amostral necessária à aplicação deste modelo está apresentado na figura 4.3, na qual:

- **A** representa a amostragem do fluído advectante, frequentemente obtido a partir de piezômetros, medidores seepage ou câmaras bentônicas. Neste fluído a atividade de ^{222}Rn deve ser determinada.
- **B** representa os pontos de amostragem distribuídos na forma de um transecto perpendicular a linha de costa, nos quais são feitas medidas ^{222}Rn (frequentemente obtidas com o sistema RAD-AQUA acoplado ao monitor RAD-7) e da condutividade específica da água.
- **C** representa o ar atmosférico, o qual também deve ter a atividade de ^{222}Rn quantificada.

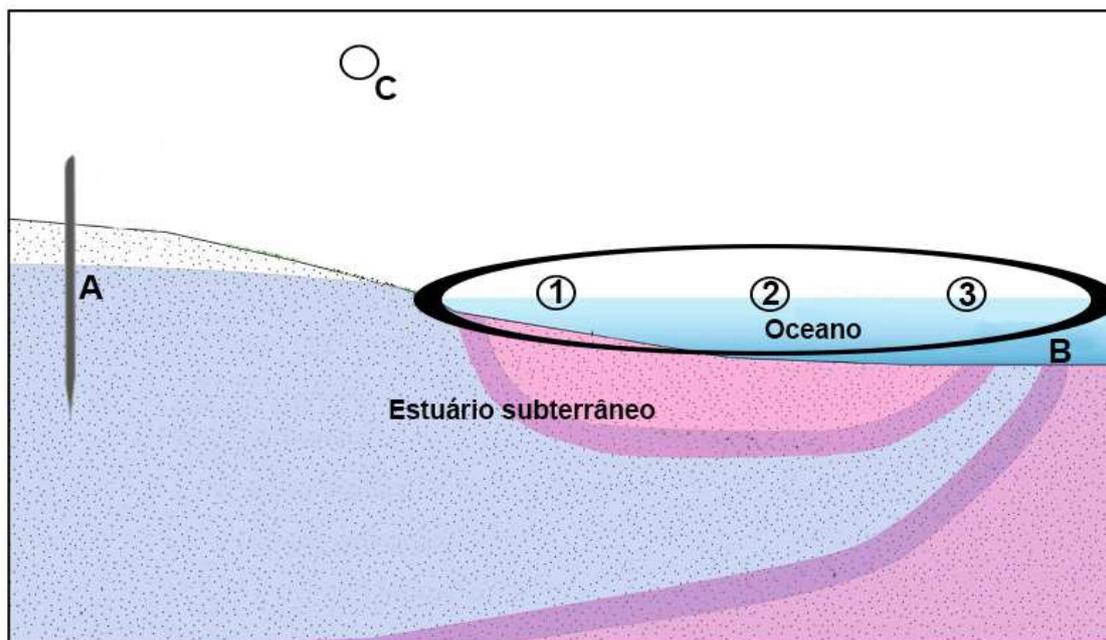


Figura 4.3. Esquema da estratégia amostral necessária à aplicação do modelo baseado na distribuição espacial de ^{222}Rn , sendo A o ponto de amostragem do fluido advectante, B os pontos de amostragem do transecto perpendicular à linha de costa e C representa o ar atmosférico.

2.2.1 Dados ambientais necessários

De maneira prática, as variáveis ambientais que devem ser determinadas para a aplicação deste modelo são:

- medida de ^{222}Rn e da condutividade específica na água em, pelo menos, três pontos distribuídos ao longo de um transecto perpendicular a linha de costa.
- atividade de ^{222}Rn no ar;
- atividade de ^{222}Rn no fluido advectado (água subterrânea ou intersticial), obtido a partir de piezômetros, medidores *seepage* ou câmaras bentônicas ($^{222}\text{Rn}_{pw}$);
- velocidade do vento;
- temperatura da água e do ar;

- atividade de ^{226}Ra na coluna d'água (quando os fluxos são avaliados por um pequeno intervalo, de uma a duas horas, o decaimento do progenitor não é considerado);

- atividade de ^{226}Ra no sedimento ou a determinação da atividade de equilíbrio (ver item 2.4), somada à determinação da porosidade, a qual pode ser estimada a partir do conteúdo de água do sedimento, assumindo uma densidade média do grão de $2,6 \text{ g cm}^{-1}$ (Santos *et al.*, 2008).

2.2.2 Procedimentos de cálculo

Conforme ilustrado anteriormente (Fig.4.1), o fluxo total é estimado a partir de um balanço dos fluxos (das entradas e dos sumidouros) de radônio para uma determinada unidade de volume, representado através da equação X, descrita anteriormente.

Neste modelo, diferentemente do modelo baseado na série temporal (item 2.1), cada processo de entrada e sumidouro de ^{222}Rn é calculado separadamente e substituído na equação anterior (X) no final do cálculo. O único termo que é calculado de forma diferente do modelo anterior é o termo referente à mistura horizontal (F_{mix} - item 2.2.2.1). Os termos referentes à difusão do sedimento (F_{dif} - item 2.4) e à evasão atmosférica (F_{atm} - item 2.3) devem ser estimados separadamente, seguindo os procedimentos descritos nos respectivos itens.

2.2.2.1 Cálculo da perda por mistura horizontal (F_{mix})

A mistura com águas menos concentradas em atividade de ^{222}Rn pode ser obtida a partir da equação de advecção-difusão no estado estacionário (Craig, 1969; Glover *et al.*, 2005):

$$Kh \frac{\partial^2 C}{\partial^2 X^2} - \omega \frac{\partial C}{\partial X} - \lambda C + P = 0 \quad (\text{Eq. XII})$$

Sendo C a atividade do traçador, Kh o coeficiente de difusão turbulenta ($\text{m}^2 \text{d}^{-1}$); ω a advecção horizontal (m d^{-1}), λ a constante de decaimento do traçador radioativo e P é o termo relativo à produção do traçador pelo decaimento de seu progenitor.

Uma equação similar, sem os termos relativos ao decaimento (λC) e à produção (P), pode ser escrita para um traçador conservativo (nesse caso a condutividade específica da água), cuja solução é (Glover *et al.*, 2005):

$$C_z = C_0 + (C_m - C_0) \frac{e^{\frac{z}{Z^*}} - 1}{e^{\frac{z_m}{Z^*}} - 1} \quad (\text{Eq. XIII})$$

Sendo, C_0 a condutividade no ponto $Z=0$; C_m a condutividade no ponto $Z=m$, limite mais externo do transecto; $Z^* = Kh/\omega$; Z a distância do transecto no ponto onde se calcula (pontos intermediários); Z_m a distância do limite externo do transecto (último ponto).

Usando os dados de condutividade específica do transecto C_0 e C_m (curva real) e variando aleatoriamente o valor de Z^* na equação XIII, obtém-se diferentes valores de cada C_z (condutividade específica estimada para os pontos intermediários). Assim, para cada valor de Z^* (o mesmo valor para todos os pontos da curva) pode-se plotar uma nova curva (curva calculada). A partir da obtenção de várias curvas obtidas com os diferentes valores de Z^* , obtém-se o “gráfico banana”. A partir deste gráfico, o valor válido de Z^* será aquele através do qual a curva gerada mais se aproxima da curva real.

Uma terceira versão da equação XII pode ser escrita para um traçador radioativo (nesse caso o ^{222}Rn), negligenciando apenas o termo referente a produção, cuja solução é:

$$C_z = \frac{J}{\lambda} + \frac{(C_m - \frac{J}{\lambda}) e^{-\frac{Z_m - Z}{2Z^*}} \sinh(\frac{AZ}{2Z^*}) + (C_0 - \frac{J}{\lambda}) e^{\frac{Z}{2Z^*}} \sinh[\frac{A(Z_m - Z)}{2Z^*}]}{\sinh(\frac{AZ_m}{2Z^*})} \quad (\text{Eq. XIV})$$

Sendo:

$$A = \sqrt{1 + \frac{4\lambda Z^*}{\omega}} \quad (\text{Eq. XV})$$

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad (\text{Eq. XVI})$$

Os termos em que aparece J podem ser desprezados, já que se referem à produção *in situ* e, no caso de traçador conservativo, $J=0$).

Essa equação pode ser aplicada com os dados do transecto de ^{222}Rn C_m e C_0 (curva real), fixando-se Z^* como o valor encontrado a partir da equação XIII e variando-se os valores de ω (substituindo: $Kh = Z^* \times \omega$) para calcular as atividades de ^{222}Rn nos pontos intermediários (C_z), obtendo um novo “gráfico banana”. Por aproximação da curva real, obtém-se o valor mais adequado de ω e, sabendo que $Z^* = Kh/\omega$, pode-se inferir o valor de Kh .

Substituindo os valores na equação XVII, obtém-se o fluxo de radônio perdido no processo de mistura horizontal:

$$F_{\text{mix}} = Kh \times \alpha \quad (\text{Eq. XVII})$$

Sendo α a inclinação da reta de ^{222}Rn real vs. distância da costa.

2.2.2.2 Estimativa da descarga de água subterrânea (F_{SGD})

Estimada a perda de ^{222}Rn por mistura horizontal (F_{mix} - item 2.2.2.1), os termos referentes ao fluxo difusivo (F_{dif} - item 2.4) e à evasão atmosférica (F_{atm} - item 2.3) devem ser estimados separadamente e substituídos na equação (Eq. XVIII), obtendo-se assim o valor referente à descarga de água subterrânea (F_{SGD}), em $\text{Bq m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

2.3 Estimativa da evasão atmosférica (F_{atm})

O radônio é um gás nobre que, devido a sua baixa pressão parcial na atmosférica, tende à evasão através da interface água/ar. Este processo representa um fluxo (perda) geralmente significativo de ^{222}Rn da coluna de água (principalmente em ambientes rasos) e deve, portanto, ser considerado (Dulaiova e Burnett, 2006; Santos *et al.*, 2008).

Existe uma grande diversidade de fórmulas propostas para estimar esse fluxo (Wanninkhof, 1992; MacIntyre *et al.*, 1995; Corbett *et al.*, 2000; Dulaiova e Burnett, 2006), baseadas em diferentes modelos e prerrogativas, principalmente quanto às estimativas da velocidade de transferência do gás (K_{600}). Conforme apresentado em Dulaiova e Burnett (2006), o fluxo de radônio da coluna de água para a atmosfera é dado por:

$$F_{atm} = K_{600} (C_w - \alpha C_{air}) \quad (\text{Eq. XIX})$$

Sendo C_w a atividade de ^{222}Rn na água; C_{air} a atividade de ^{222}Rn no ar, α o coeficiente de solubilidade de Ostwald ($\alpha = 0,105 + 0,405e^{-0,0502T}$, sendo T a temperatura em °C) e K_{600} a “velocidade de pistão”, dada em m min^{-1} . Esta última pode ser entendida como a velocidade em que ocorre a transferência do gás na interface ar / água e pode ser obtida seguindo a equação (Turner *et al.*, 1996):

$$K_{600} = 0,45\mu^{1,6}(Sc/600)^{-a} \quad (\text{Eq. XX})$$

Sendo, μ a velocidade do vento (m s^{-1}), a é uma constante, dependente da velocidade do vento (se $\mu \leq 3,6$, $a = 0,6667e$, se $\mu > 3,6$, $a = 0,5$). Sc é o Número de Schmidt do ^{222}Rn . Sc pode ser obtido através de uma equação empírica, apresentada em Wanninkhof (1992):

$$Sc = A - BT + CT^2 - DT^3 \quad (\text{Eq. XXI})$$

Sendo T a temperatura (em graus Celsius) e A, B, C e D coeficientes que variam em função da salinidade da água superficial (Tab.1).

Tabela 1. Coeficientes do polinômio de terceiro grau utilizados na estimativa do Número de Schmidt da água marinha (salinidade 35) e água doce, para temperaturas de zero a 30°C (Wanninkof, 1992).

Água	A	B	C	D
Doce	3146,1	210,48	6,4486	0,079135
Marinha	3412,8	224,30	6,7954	0,083000

2.4 Estimativa do fluxo difusivo de ^{222}Rn do sedimento (F_{dif})

A difusão do sedimento corresponde a um fluxo de ^{222}Rn oriundo do decaimento do ^{226}Ra existente nos grãos do sedimento. Em geral é um processo pouco significativo, mas, dependendo da litologia local, pode ser representativo (Corbett *et al.*, 1998). Esse fluxo (F_{dif}) pode ser estimado de pelo menos três maneiras.

A primeira é estimada a partir de uma adaptação da primeira lei de Fick, modificada para a aplicação em sedimentos (Martens *et al.*, 1980):

$$F_{\text{dif}} = [V\lambda (C_f - C_0 \exp(-\lambda t))] / [A(1 - \exp(-\lambda t))] \quad (\text{Eq. XXII})$$

Sendo, λ a constante de decaimento do $^{222}\text{Rn} = 0,181$ (1/d), V o volume total do core, A a superfície de sedimento (área), t o tempo em dias entre as coletas inicial e final, C_0 e C_f a atividade de ^{222}Rn no experimento I (item 2.4.1) em $t=0$ e $t=f$, respectivamente.

O segundo método está apresentado em Santos *et al.* (2008), também decorrente de uma adaptação da primeira lei de Fick e é dado pela equação:

$$J_{\text{dif}} = (\lambda D_s)^{1/2} (C_{\text{eq}} - C_w) \quad (\text{Eq. XXIII})$$

Sendo, λ a constante de decaimento do $^{222}\text{Rn} = 0,181$ (d^{-1}), D_s coeficiente de difusão no sedimento ($\text{m}^2 \text{d}^{-1}$), C_{eq} a concentração de ^{222}Rn em equilíbrio com o sedimento, ou seja, o valor obtido no experimento II (item 2.4.2) dividido pela

porosidade do sedimento, com a finalidade de se obter o valor correspondente à concentração de ^{222}Rn da água intersticial e C_w a concentração de ^{222}Rn na camada de água sobrejacente (dpm m^{-3}). D_s pode ser obtida a partir da temperatura e porosidade, seguindo a equação: $[-\log(D_s/\varphi) = (980/T) + 1,59]$, onde φ é a porosidade estimada a partir do conteúdo de água no sedimento, assumindo que a densidade do sedimento seja de $2,6 \text{ g cm}^{-3}$ e é expresso em %, T é temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$).

O terceiro método para obtenção do fluxo difusivo é através de uma equação empírica, apresentada por Burnett *et al.* (2003), como segue:

$$F_{\text{dif}} = 495^{226}\text{Ra} + 18,2 \quad (\text{Eq. XXIV})$$

Sendo ^{226}Ra a atividade de rádio no sedimento, em dpm g^{-1} .

Experimentos demonstram que os valores de fluxos obtidos a partir dos três métodos são próximos, variando entre 10 a 15% (Burnett *et al.*, 2003). Então, a estrutura laboratorial, o tempo disponível e as características geológicas do leito através do qual a SGD ocorre devem ser considerados. No caso do terceiro método, por exemplo, é necessário a determinação da atividade de ^{226}Ra no sedimento, geralmente realizado por espectrometria de raios gama. Já para a aplicação do segundo método é necessário apenas uma adaptação do monitor RAD-7 a um erlenmeyer e pode ser considerado o método mais simples e menos dispendioso.

2.4.1 Experimento I – Simulação do leito de sedimento (Corbett *et al.*, 1998)

Coleta-se sedimento e água do corpo hídrico estudado e os mistura. Essa mistura deve ser cuidadosamente colocada em um testemunho (*core*) acrílico (182 cm de altura e 14 cm de diâmetro), adicionando-a gradualmente ao longo de um período de um mês para prevenir o fracionamento dos grãos. Ao final uma camada de aproximadamente 37 cm de sedimento deve se formar no testemunho. Mais água do local deve ser adicionada (um total de 120 cm de coluna d'água). Cada testemunho deve conter dois motores de 12V, com rotação de 30 rpm, posicionados a 35 cm e a

85 cm da camada de sedimento. O testemunho também deve conter uma porta para coleta de amostra a 50 cm do sedimento.

A camada de água é então aerada por 30 dias (utilizando uma pedra de aquário) para remover o ^{222}Rn inicial remanescente do sistema. O testemunho é então fechado hermeticamente para prevenir perdas do gás ($t=0$) e uma amostra inicial é coletada (C_0). Posteriormente, amostras adicionais são coletadas em intervalos que vão de 60 a 15000 minutos (C_t). Para minimizar as correções de volume, feito pela multiplicação do percentual de volume existente imediatamente antes de cada coleta com relação ao volume existente no início do experimento, não mais do que quatro amostras devem ser retiradas de cada testemunho.

2.4.2 Experimento II – Simulação de equilíbrio com o sedimento (Corbett et al., 1998)

As amostras de sedimento úmidas devem ser imediatamente analisadas (técnica de emanção de radônio) para determinar a concentração de radônio da água intersticial antes de qualquer entrada significativa de ^{222}Rn devido ao decaimento de seu progenitor (^{226}Ra). As amostras são, então, lacradas com 300 mL de água do local em um erlenmeyer. Essas amostras são mantidas fechadas sob agitação por várias semanas e então a concentração de ^{222}Rn deve ser novamente analisada. Essa atividade representa o ^{222}Rn em equilíbrio com o sedimento que, dividida pela porosidade do sedimento corresponde ao C_{eq} .

3. Conversão do fluxo de ^{222}Rn em taxa de advecção de água subterrânea

A partir da divisão do fluxo (F_{SGD}), calculado a partir do modelo baseado nas séries temporais (item 2.1) ou na distribuição espacial (item 2.2), pela atividade de radônio no fluido advectado (água subterrânea ou água intersticial), converte-se o fluxo de radônio em taxa de advecção, em m h^{-1} :

$$W (\text{m h}^{-1}) = F_{SGD} (\text{Bq m}^{-2} \text{h}^{-1}) / ^{222}\text{Rn}_{pw} (\text{Bq m}^{-3}) \quad (\text{Eq. XXV})$$

Sendo $^{222}\text{Rn}_{\text{pw}}$ a atividade de ^{222}Rn no fluido advectante, em Bq m^{-3} .

4. Conversão da taxa de advecção em fluxo de água (m^3h^{-1}) advectada

A estimativa do volume de água advectado por unidade de tempo é feita a partir da multiplicação da taxa de advecção pela linha de costa (X) e distância da costa (Y) em que o processo de SGD ocorre, como segue:

$$\text{SGD } (\text{m}^3 \text{ h}^{-1}) = W (\text{m h}^{-1}) \times X (\text{m}) \times Y (\text{m}) \quad (\text{Eq. XXVI})$$

Os valores de X e Y devem ser determinados de forma que, quando multiplicados, *i.e.*: $X (\text{m}) \times Y (\text{m}) = A (\text{m}^2)$, representem a área em que o processo de SGD ocorre.

Dada à complexidade dos cálculos acima descritos, recomenda-se a confecção de uma planilha integrada, na qual devem ser inseridas todas as equações das diferentes etapas do cálculo da taxa de SGD. Ocultando as colunas que contém as operações matemáticas, cria-se uma “planilha máscara”, na qual as variáveis são inseridas nas células correspondentes e o resultado é automaticamente obtido, facilitando a reprodutibilidade da estimativa das taxas da descarga de água subterrânea.

Referências bibliográficas

- Burnett, W., Cable, J.E., Corbett, D., 2003. Radon tracing of submarine groundwater discharge in coastal environments. In: Taniguchi, M., Wang, K., Gamo, T. (Eds.), Land and Marine Hydrogeology. Elsevier, Amsterdam, pp. 25–43.
- Burnett, W., Kim, G., Lane-Smith, D., 2001. A continuous monitor for assessment of ^{222}Rn in the coastal ocean. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 249 (1), 167–172.

- Burnett, W.C., Dulaiova, H., 2003. Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *Journal of Environmental Radioactivity* 69(1–2), 21–35.
- Burnett, W.C., Peterson, R., Moore, W.S., Oliveira, J., 2008. Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge – results from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 76, 501– 511.
- Burnett, W.C.; Aggarwal, P.K.; Aureli, A.; Bokuniewicz, H.; Cable, J.E.; Charette, M.A.; Kontar, E.; Krupa, S.; Kulkarni, K.M.; Loveless, A.; Moore, W.S.; Oberdorfer, J.A.; Oliveira I , J.; Ozyurt, N.; Povinec, P.; Privitera, A.M.G.; Rajar, R.; Ramessur, R.T.; Scholten, J.; Stieglitz, T.; Taniguchi, M.; Turner, J.V. 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment* (367): 498–543.
- Corbett, D., Burnett, W., Cable, J.E., Clark, S.B., 1998. A multiple approach to the determination of radon fluxes from sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 236, 247–252.
- Corbett, D.R., Dillon, K., Burnett, W.C., Chanton, J.P., 2000. Estimating the groundwater contribution into Florida Bay via natural tracers ^{222}Rn and CH_4 . *Limnology and Oceanography* 45, 1546–1557.
- Craig, H., 1969. Abyssal carbon and radiocarbon in the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* 74, 5491–5506.
- Dulaiova, H., Burnett, W.C., 2006. Radon loss across the water-air interface (Gulf of Thailand) estimated experimentally from ^{222}Rn - ^{224}Ra . *Geophysical Research Letters* 33, L05606. doi:10.1029/2005GL025023.
- Glover, D.M., Jenkins, W.J., Doney, S.C., 2005. Open ocean 1-D advection–diffusion models. In: Glover, D.M., Jenkins, W.J., Doney, S.C. (Eds.), *Modeling Methods*

for Marine Science. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA, pp. 277– 288.

MacIntyre, S.R., Wanninkhof, G.B., Chanton, J.P., 1995. Trace gas exchange across the air–sea interface in freshwater and coastal marine environments. In: Matson, P.A., Harris, R.C. (Eds.), *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water*. Blackwell Science, Malden, MA, pp. 52–97.

Martens, C.S., Kipphut, G.W., Klump, J.V., 1980. Sediment–water chemical exchange in the coastal zone traced by in situ radon-222 flux measurements. *Science* 208, 285–288.

Santos, I. R., Niencheski, F., Burnett, W. Peterson, R. Chanton, J. Andrade, C. F. F., Milani, I. B. Schmidt, A. Knoeller, K. 2008. Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. *Journal of Hydrology*, 353: 275–293.

Turner, S. M., Malin, G., Nightingale, P. D., and Liss, P. S. 1996. Seasonal variation of dimethyl sulphide in the North Sea and an assessment of fluxes to the atmosphere. *Mar. Chem.*, 54: 245 – 262.

Wanninkhof, R. 1992. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 95 (7): 7373 – 7382.