

LÍVIA NOGUEIRA DIVINO

RADIOCRONOLOGIA DE SEDIMENTOS DO LAGO DE CONSTANÇA

*Monografia apresentada à Comissão do Trabalho de Formatura do
Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto de
Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Campus de Rio Claro
(SP), como parte das exigências para o cumprimento da disciplina
Trabalho de Formatura no ano letivo de 2009.*

Orientador: Daniel Marcos Bonotto

*Rio Claro (SP)
2009*

LÍVIA NOGUEIRA DIVINO

RADIOCRONOLOGIA DOS SEDIMENTOS DO LAGO DE CONSTANÇA

Orientador: Daniel Marcos Bonotto

Supervisor: Erich Foßhag

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” - Câmpus de Rio Claro, para obtenção do grau
de Engenheiro Ambiental

Rio Claro

2009

“A vida não merece que a gente se preocupe tanto”

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a confiança depositada pelo professor Bonotto por concordar em ser meu orientador. Agradeço também ao Bruce, técnico do LABIDRO-Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE da UNESP de Rio Claro pelas “aulas práticas” e preparo antes que eu começasse realmente a desenvolver o projeto.

Sou também grata ao professor Hoffmann e ao COBRAL (Centro de Cooperação Brasil Alemanha) por darem à oportunidade não só de desenvolver este trabalho na Hochschule Mannheim, mas também pela oportunidade de viver essa experiência maravilhosa na Alemanha.

Agradeço ao professor Foßhag, sem o qual o projeto não seria possível. Por todas suas visitas ao laboratório, pelo convite para que eu freqüentasse suas aulas de radioquímica na Hochschule, pela sua paciência e seu conhecimento ao longo destes 6 meses.

A todos os companheiros de laboratório pela agradável convivência e suporte sempre fornecido, vou sentir saudades.

À Hochschule Mannheim e a todos os departamentos e pessoal que ajudaram ao longo do processo de intercâmbio: Akademisches Auslandsamt nas questões burocráticas, Frau Mateos e aos professores de alemão no aprimoramento da língua, a Frau Flach pela bolsa concedida.

À UNESP Rio Claro, Seção de Graduação e aos professores, em especial ao professor Moruzzi, que colaboraram para minha regularização frente a todas as burocracias existentes.

Aos amigos deixados no Brasil, aos reencontrados aqui em Mannheim, e às novas amizades, as quais levarei comigo por toda a vida.

Por fim, e com **muita** saudade, agradeço a minha família, sem a qual eu nada seria.

SUMÁRIO

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVO	9
3. MÉTODO E ETAPAS DE TRABALHO.....	10
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
5. CONCLUSÕES	32
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. ^{210}Pb	3
1.2. O ^{210}Pb como Geocronômetro	3
1.2.1. O Pb-210 total	4
1.2.2. O Pb-210 supported	5
1.2.3. O Pb-210 unsupported	5
1.3. O ^{137}Cs como Geocronômetro	6
1.4. Área de Estudo	6
2. OBJETIVO	9
3. MÉTODO E ETAPAS DE TRABALHO	10
3.1. Coleta das Amostras	10
3.2. Características das Amostras e Determinação do Peso Seco Acumulado	12
3.3. Medição do $^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$	13
3.4. Medição do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$	14
3.4.1. Medição do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ através da espectrometria gama de baixa energia	14
3.4.2. Medição do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ através da espectrometria alfa	15
3.5. Cálculo do $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$	17
3.6. Medição do ^{137}Cs	17
3.6.1. Análise de espectros antigos	17
3.6.2. Novas medições	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1. Taxa de sedimentação e cronologia	26
4.2. Comparação entre as datações através do ^{210}Pb e ^{137}Cs	31
5. CONCLUSÕES	32
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras e respectivas profundidades	11
Tabela 2 - Volumes medidos e volumes calculados	13
Tabela 3 - Características dos sedimentos do Site 1	19
Tabela 4 - Atividade do ^{210}Po no Site 1	20
Tabela 5 - Atividade do ^{210}Po no Site 2	21
Tabela 6 - Atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ através do ^{210}Po	22
Tabela 7 - Taxa de Contagem $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ através de espectrometria gama de baixa energia.....	23
Tabela 8 – Atividade do Ra-226	24
Tabela 9 - ^{210}Pb e Peso Seco Acumulado - Site 1	25
Tabela 10 - ^{210}Pb - Site 2	25
Tabela 11 – Tempos de deposição e idade das amostras – Site 1	28

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Série de decaimento do U-238	3
Figura 2 - Ciclo do Pb-210	4
Figura 3 – Mapa do Lago de Constança – Fonte: maps.google.com.....	7
Figura 4 – Pontos de amostragem no Lago de Constança	8
Figura 5 – Aparelhagem utilizada na coleta das amostras.....	10
Figura 6 – Corpo de prova por inteiro e partido ao meio	11
Figura 7 – Esquema de Sistema de Espectrometria Gama	13
Figura 9 – Espectrometria gama de baixa energia – ^{210}Pb	15
Figura 10 – Esquema de Sistema de Espectrometria Alfa.....	16
Figura 11 – Total Pb-210 X Profundidade – Site 1	22
Figura 12 – Total Pb-210 X Profundidade – Site 2	23
Figura 13 – Ra-226 X Profundidade nos Sites 1 e 2.....	24
Figura 14 – $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{un}}^{\text{supp}}$ X Peso Seco Acumulado – Site 1	26
Figura 15 – Taxas de acumulação de massa médias ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{ano}$) do Lago de Constança segundo IGKB	27
Figura 16 $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{un}}^{\text{supported}}$ X Profundidade Site 1.....	29
Figura 17 $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{un}}^{\text{supported}}$ X Profundidade Site 2	29
Figura 18 Cs-137 X Profundidade – Site 1 – fonte: Santos, 2007.....	30
Figura 19 Cs-137 novas medições e análise dos espectros antigos – Site 1	30
Figura 20 Cs-137 X Profundidade – Site 2 – fonte: Correa, 2007.....	30
Figura 21 Cs-137 novas medições e análise dos espectros antigos – Site 2.....	30
Figura 22 Cs-137 X Datação considerando-se todas as amostras	31
Figura 23 Cs-137 X Datação descartando-se a primeira e últimas amostras.....	31

RESUMO

A datação de sedimentos em lagos, estuários e rios através de radionuclídeos, quando aplicada em conjunto com outros métodos analíticos (metais pesados, poluentes orgânicos, etc.) permite a análise da interferência antrópica no meio ambiente ao longo dos anos. A geocronologia de um perfil de sedimentos da região “Untersee” no Lago de Constança, um dos recursos hídricos mais importantes da Europa, foi estabelecida através do método do Pb-210 e adotando-se o parâmetro CRS (Constant Rate of Supply). O Cs-137 foi empregado com sucesso para fundamentar os resultados obtidos, já que seu input adicional decorrente do acidente de Chernobyl pode ser usado como um marcador para o ano 1986. Associando-se a datação com a profundidade do perfil foram estabelecidas a taxa de acumulação de massa e a taxa de sedimentação para o local (0,14 g/cm²/ano e 4 mm/ano respectivamente).

Palavras-chave: datação, radionuclídeos, geocronologia, sedimentos, chumbo, CRS, Césio, Lago de Constança, taxa de sedimentação

ABSTRACT

The dating of sediments in lakes, estuaries and rivers through radionuclides, when applied in association with other analytic methods (heavy metals, organic contaminants, etc.) allows analyses of the anthropogenic interference in the environment along the years. A geochronology of a sediment core from Untersee in Lake Constance, one of the most important hydric resources of Europe, was established through the Pb-210 method and adopting the CRS parameter (Constant Rate of Supply). The Cs-137 was successfully used to give basis to the results, as its additional input occurred in Chernobyl's accident can be used as a marker to the year 1986. Associating the dating with the cores depth, the average mass accumulation rate and the sedimentation rate for the site were assessed (0,14 g/cm²/year and 4 mm/year respectively).

Key-words: dating, radionuclide, geochronology, sediments, Lead, CRS, Caesium, Lake Constance, sedimentation rate

1. INTRODUÇÃO

1.1. ^{210}Pb

O chumbo, elemento de número atômico 82, é um metal pesado denso, dúctil e altamente maleável, que apresenta baixa condutividade elétrica e alta resistência à corrosão.

O Pb-210 é um membro intermediário da série de decaimento natural do ^{238}U , que termina no estável ^{206}Pb . Os descendentes do ^{238}U são produzidos continuamente em rochas e minerais, já que o urânio está entre os principais elementos que contribuem para a radioatividade natural terrestre. Concentra-se preferencialmente em rochas ígneas ácidas, comparado com variedades intermediárias, básicas e ultrabásicas. O urânio ocorre em rochas da crosta terrestre em uma concentração média de 2,5ppm (BOWIE e PLANT 1983).

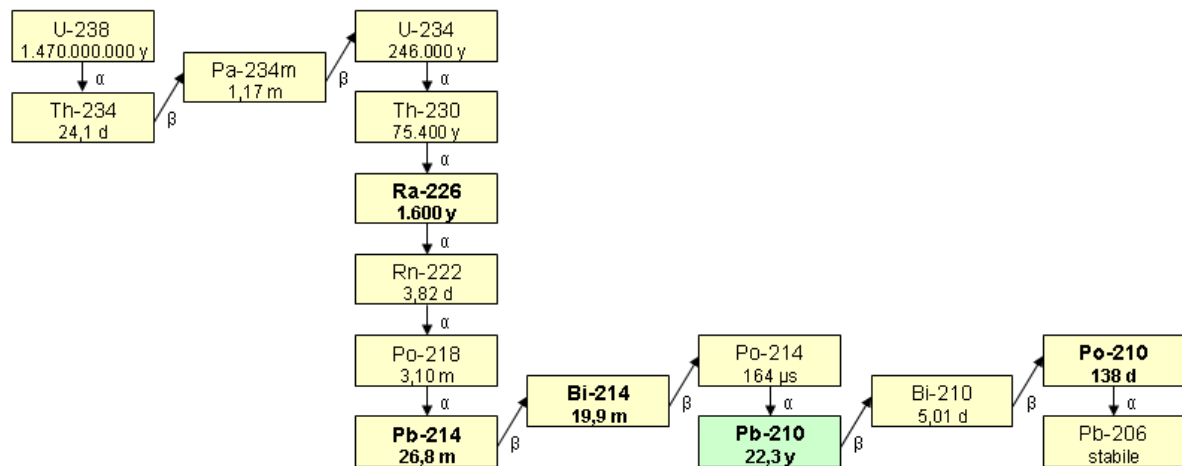


Figura 1 - Série de decaimento do U-238

1.2. O ^{210}Pb como Geocronômetro

É possível identificar mudanças das taxas de sedimentação, bem como datar eventos históricos chave em lagos, através de medições de isótopos radioativos. Destes, a análise do chumbo 210 é considerado o único método capaz de prover a idade dos sedimentos com alta resolução nos últimos 100-150 anos. Desde o seu desenvolvimento por Goldberg, o método do Pb-210 de datação se tornou o mais importante geocronômetro para geólogos e geoquímicos que trabalham com datações recentes.

O chumbo 210 se adere às partículas de sedimentos depositadas em lagos e estuários. Ele consiste nos seus componentes *supported* e *unsupported*. Supõe-se que o *supported* chumbo está em equilíbrio com os elementos da série de decaimento que o precedem. Ele é derivado do decaimento in situ do Ra-226 que foi diretamente lavado para o sistema como

parte do material erodido. O *unsupported* Pb-210 é derivado do Rn-222, um gás inerte de meia vida de 3,8 dias, que se difunde através dos poros intersticiais do solo para a atmosfera, onde ele rapidamente decai para o Pb-210. O Pb-210 então se agrega às partículas de aerossol e precipita da atmosfera. Esse *unsupported* Pb-210 pode precipitar diretamente nos lagos ou pode ser precipitado posteriormente em outra região a qual alimentará esses lagos. Em qualquer um dos eventos, uma vez depositado e incorporado aos sedimentos, a atividade do *unsupported* Pb-210 será unicamente função da quantidade inicialmente presente e sua meia-vida (22,6 anos).

Em locais onde as taxas de deposição de Pb-210 unsupported tem sido constantes no último século e não houveram perturbações dos sedimentos, o perfil de concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ nos perfis de sedimento segue um declínio exponencial de acordo com a profundidade, resultante do seu decaimento radioativo.

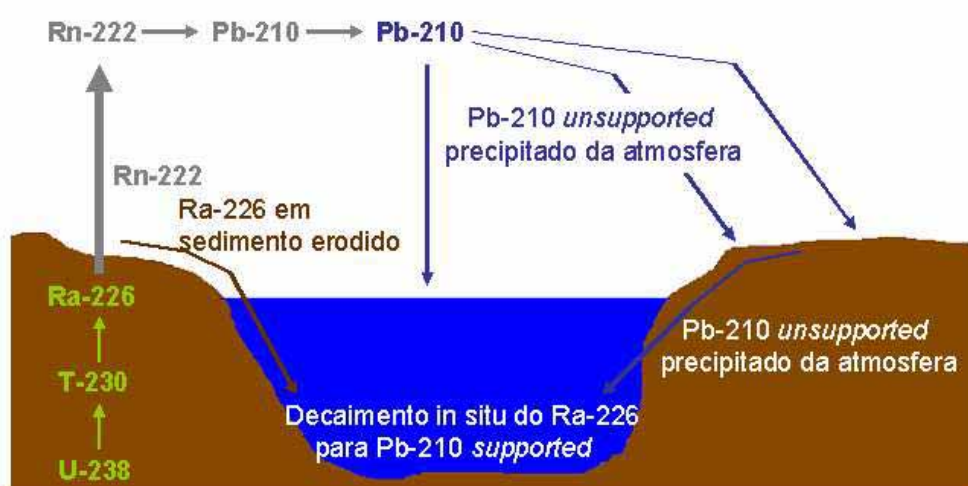


Figura 2 - Ciclo do Pb-210

1.2.1. O Pb-210 total

O Pb-210 total pode ser resumido como a soma do Pb-210 precipitado da atmosfera e do Pb-210 gerado in-situ, que é gerado pelo decaimento do Ra-226 presente nas rochas e solos do local. Ele pode ser medido diretamente através da espectrometria gama de baixa energia (46,5keV) dos sedimentos ou através da espectrometria alfa de seu neto Po-210.

Diferentemente da espectrometria gama, para a medição do Po-210 é necessária uma preparação química das amostras, tornando o método mais caro e demorado. A análise dos espectros do detector de baixa energia é, no entanto, de difícil análise.

1.2.2. O Pb-210 supported

O Pb-210 supported pode ser determinado através do elemento ^{226}Ra , que o precede na série de decaimento do ^{235}U . O Radio-226 (^{226}Ra) decai para o gás nobre radônio-222 (^{222}Rn), com meias-vidas de 1,600 anos e 3,8 dias respectivamente. Os netos do radio são elementos de meia vida curta: ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , e ^{214}Po , sendo a meia-vida efetiva desses elementos cerca de 30 minutos. O ^{214}Po decai e gera o ^{210}Pb (meia vida de aproximadamente 20 anos) o qual então decai para ^{210}Bi e ^{210}Po . A espectrometria gama é o método de avaliação mais comum e mais barato para identificar e quantificar materiais radioativos. Dos nuclídeos mencionados acima, apenas ^{226}Ra , ^{214}Bi , e ^{214}Pb emitem raios gama os quais permitem a utilização deste método.

Sem entrar em cálculos matemáticos, é seguro afirmar que ao se começar com um parente puro, seus produtos de meia vida curta, gerados por decaimento, atingirão uma atividade igual ao do elemento gerador (pai) depois de algumas meias-vidas decorridas. Por exemplo, depois de um mês, a atividade do ^{222}Rn será igual ao do seu pai ^{226}Ra . E, depois de algumas horas, as atividades do ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , e ^{214}Po serão iguais à atividade do ^{222}Rn . Após 80 anos, a atividade do ^{210}Pb , ^{210}Po , e ^{210}Bi serão muito similares a esta também. Como o ^{222}Rn é um gás, um pouco dele pode escapar da amostra/material em questão. Em materiais não vedados, é esperado que a concentração de ^{222}Rn seja menor que a atividade do ^{226}Ra , embora a perda não seja muito grande e as atividades dos dois elementos possuam pouca discrepância. As atividades encontradas para ^{214}Pb e ^{214}Bi em uma amostra em equilíbrio são similares entre si e também equivalem à atividade do ^{226}Ra . Apesar do ^{226}Ra também emitir radiação gama, sua medição direta pode ser superestimada, já que o ^{235}U emite uma energia quase que idêntica a do ^{226}Ra (186 keV).

Em resumo, pode-se calcular a atividade do chumbo supported através dos seguintes elementos da sua cadeia de decaimento: ^{226}Ra , ^{214}Pb , e ^{214}Bi .

1.2.3. O Pb-210 unsupported

O Pb-unsupported corresponde à parcela de chumbo que foi lavado da atmosfera. Sendo assim, não é possível determinar seu valor diretamente. Ele é estimado através da diferença entre o chumbo total presente nos sedimentos e o chumbo supported, que, como descrito no esquema previamente apresentado na página 2, é a parcela de chumbo que foi gerada no local.

$$^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$$

1.3. O ^{137}Cs como Geocronômetro

O Cs foi descoberto em 1860 por Bunsen e Kirchhoff em águas minerais de Dürkheim, Alemanha. Ele foi o primeiro elemento descoberto através de espectrometria. O Cs é um elemento químico de número atômico 55, com um ponto de fusão de 28°C, tornando-o um dos cinco elementos que se apresentam em estado líquido a temperatura ambiente.

O uso do Cs-137 para estimar taxas de deposição e taxas de sedimentação nos últimos 30-35 anos é descrito em detalhes por Walling e Quine (1996) e Walling e He (1992, 1993). Basicamente, o método toma como referência precipitação global de ^{137}Cs resultante dos testes atmosféricos de bombas nucleares em meados do século vinte. A maioria dessa precipitação se deu entre as décadas de 1956 e 1965, com uma deposição máxima ocorrendo em 1963, no ano do Nuclear Test Ban Treaty. Em algumas áreas do mundo, um input adicional de césio foi recebido em 26 de abril de 1986, como resultado do acidente na planta de energia nuclear de Chernobyl.

O Cs-137 tem uma meia vida de 30,17 anos e na maioria dos ambientes os inputs associados aos testes com bombas e ao acidente foram rapidamente e fortemente absorvidos pela fração fina nos horizontes superficiais do solo. Uma redistribuição subsequente do césio precipitado ocorre em associação com o movimento das partículas de sedimentos.

Na região de estudo desta pesquisa, o ^{137}Cs proveniente do acidente de Chernobyl é um excelente marcador para datação dos sedimentos, e portanto o trabalho dá enfoque ao pico de césio correspondente a 1986.

Deve-se tomar muito cuidado ao se empregar o Cs-137 para propósitos de datação. Estudos mostram que em alguns tipos de sedimentos, principalmente em sedimentos de pântano, o césio tem grande mobilidade, podendo levar ao erro.

1.4. Área de Estudo

O Lago de Constança, cujo nome original em alemão é *Bodensee*, compõe-se pelos seguintes corpos independentes de água: *Obersee* (“Lago Superior”), *Untersee* (“Lago Inferior”) e *Seerhein* (“Lago Reno”). Estes correspondem a dois lagos e a um rio o qual os conecta. O lago é dividido também de outra maneira, nas seguintes quatro partes: Obersee (principal, 476 km²), Überlinger See (norte, 61 km²), Untersee (oeste, 63 km²) e o Zeller See e Gnadensee (noroeste).

Ele está situado entre a Alemanha, Suíça e Áustria, próximo à base dos Alpes. Suas margens percorrem os estados federativos alemães da Bavária e de Baden-Württemberg, o estado federativo de Vorarlberg na Áustria e os cantões suíços de Thurgau e St. Gallen. O

Reno deságua no lago pelo sul. Suas coordenadas podem ser dadas como 47°39'N9°19'E/47,65°N9,317°E.

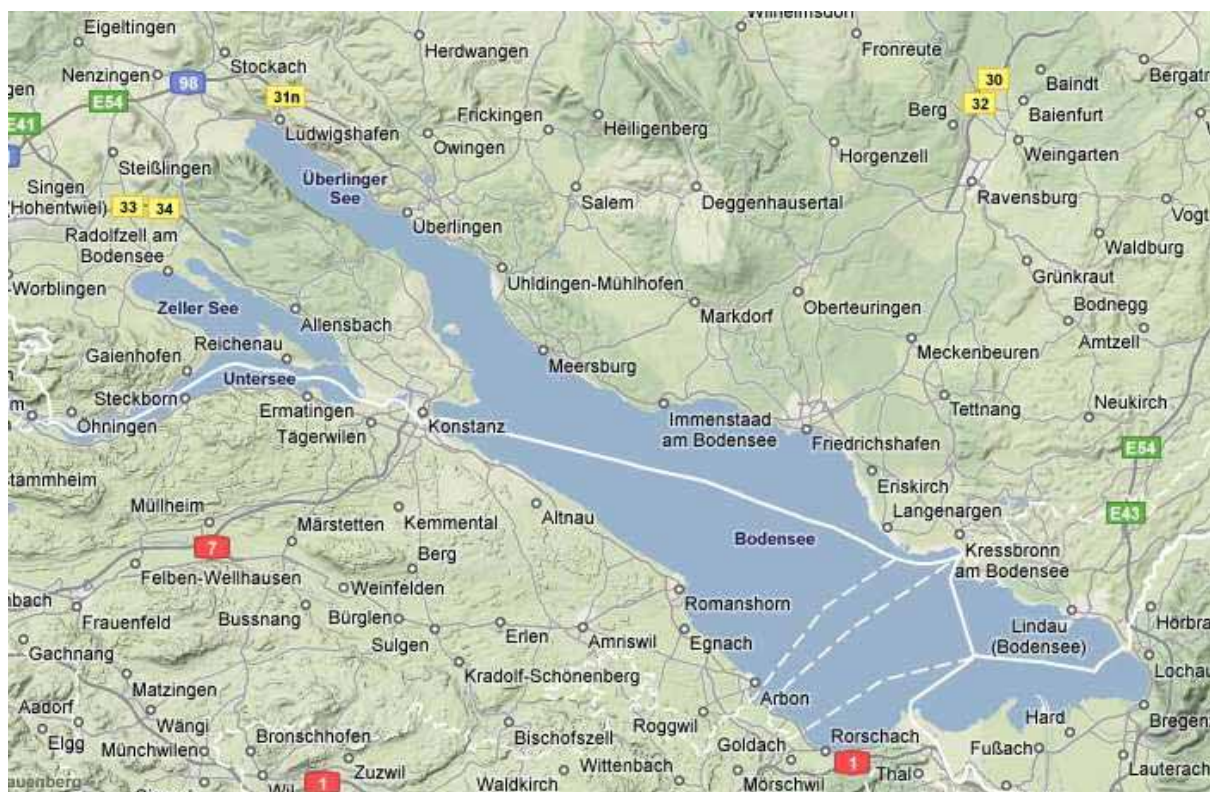


Figura 3 – Mapa do Lago de Constança – Fonte: maps.google.com

O Lago de Constança situa-se a 395 m acima do nível do mar e é o terceiro maior da Europa Central, ficando atrás apenas do Lago Balaton e do Lago Geneva. Possui 63 km de comprimento, com uma largura máxima de aproximadamente 14 km, cobrindo uma área total de 571 km². Sua profundidade máxima é de 252 m, no Obersee, e seu volume é de aproximadamente 55 km³.

Formado pela glaciação do Reno durante a era glacial, ainda são carregados sedimentos dos Alpes para o lago, diminuindo gradualmente sua profundidade na região sudeste. Ele foi congelado pela última vez no ano de 1963. A água do lago atinge seus mais altos níveis na época do verão, após o derretimento da neve dos Alpes.

Hoje o Lago de Constança tem uma qualidade de água considerada muito boa, que abastece diariamente cerca de 4,5 milhões de pessoas. Após a segunda guerra mundial houve uma constatação de contaminação crescente do lago, a qual levou a tomadas de providências concretas a partir de 1959. A Comissão Internacional de Proteção às Águas do Bodensee (Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee - IGKB) determinou em 1963 o registro de Fosfato como essencial para reconhecimento consistente de eutrofização. A razão desse registro foi o emprego de fertilizantes e as águas residuárias (esgotos) municipais, que sobrecarregaram a capacidade do lago.

Nos anos 1970 foi construída no Lago uma estação de tratamento de águas residuárias para grandes volumes, e a capacidade de purificação de fosfatos foi melhorada. Em 1980 foi decretada na Alemanha a máxima quantia de fosfato permitida em detergentes, o que fez com que as indústrias deste setor em 1986 apostassem nos detergentes integralmente livres de fosfato no mercado.

Apesar das providências tomadas, a concentração de fosfatos no Lago de Constança atingiu em 1980 dez vezes seu valor natural. No começo dos anos 1980 foram medidas nos solos dos arredores as críticas baixas concentrações de oxigênio. Uma completa falta de oxigênio no solo do lago levou ao seu colapso. Nesta mesma década, outro indicador dos altos níveis de poluição foi a quase extinção da truta (*Salmo trutta*), que graças a medidas de proteção tem apresentado significativo retorno.

Desde 1979 a concentração de fosfatos vem diminuindo e esta quase atingindo seu valor natural. A não tão significativa concentração de nitrato subiu continuamente ate 1985 ate o então constante valor de $4,4\text{g/m}^3$.

Dois locais representativos do Lago de Constança foram escolhidos para coleta das amostras, um localizado do Untersee Rheinsee (BO 06/76, coordenadas 3499847 e 5281867), que corresponde ao Site 1, e o segundo na região do Zellersee, o Site 2.

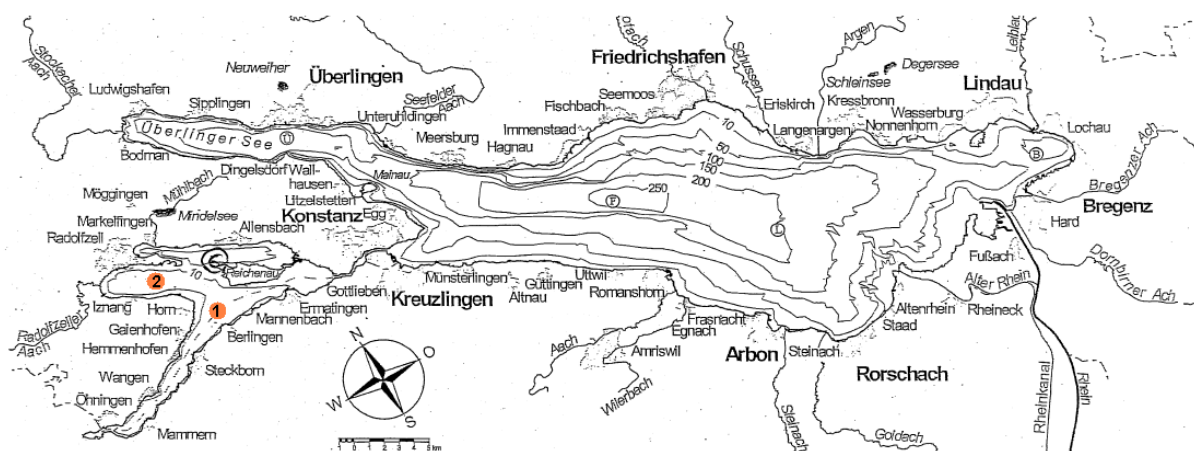


Figura 4 – Pontos de amostragem no Lago de Constança

2. OBJETIVO

A pesquisa visa à datação de sedimentos de dois locais representativos do Lago de Constança, na Alemanha. Esta cronologia dos sedimentos é determinada através do emprego de radionuclídeos. Para encontrar a idade de deposição de cada camada, encontra-se a Taxa de Acumulação de Massa dos sedimentos através do ^{210}Pb .

Com as datas dos sedimentos de diferentes profundidades em mãos, calcula-se a Taxa de Sedimentação do lago.

A datação dos sedimentos é determinada também com o emprego do ^{137}Cs como marcador, já que este apresenta dois picos de referência, um em 1986 (acidente de Chernobyl) e outro em 1963 (ano do Nuclear Test Ban Treaty).

As datações dos sedimentos das regiões do Zellersee e Rheinsee do Lago de Constança através do método do ^{210}Pb podem ser então comparadas entre si, e fundamentadas através da geocronologia estabelecida pelo ^{137}Cs .

3. MÉTODO E ETAPAS DE TRABALHO

3.1. Coleta das Amostras

As amostras utilizadas no presente projeto foram coletadas em outubro de 2006 para análises de espectrometria gama e Raio-X a fim de se encontrar possíveis traços radioativos remanescentes de ^{137}Cs , decorrentes do acidente de Chernobyl de 26 de abril de 1986 (“Analysis of Sediments of the Lake of Constance through radiochemical methods” - Tatiana Regina dos Santos e Janaina Indianara Corrêa sob orientação do Dr. Erich Fölsch, Hochschule Mannheim, 2007).

Para remoção dos sedimentos do fundo do lago foi usado um Multicorer, e três corpos de prova de sedimentos foram retirados ao mesmo tempo. Os sedimentos foram removidos através de canos que atingiram uma profundidade máxima de 44m. A coleta é feita de tal forma que as diferentes camadas não se misturam e mais tarde podem ser distintamente analisadas. Apesar do perfil de sedimentos retirado possuir 44cm de profundidade, somente os primeiros 20cm foram utilizados. Estes sedimentos possuem informações mais recentes.



Figura 5 – Aparelhagem utilizada na coleta das amostras

O cano usado na coleta tem 11cm de diâmetro, mas apenas meio corpo de prova foi utilizado. Todas as informações apresentadas no trabalho referem-se, portanto, a meio corpo de prova de 11cm de diâmetro, com 20 cm de profundidade.

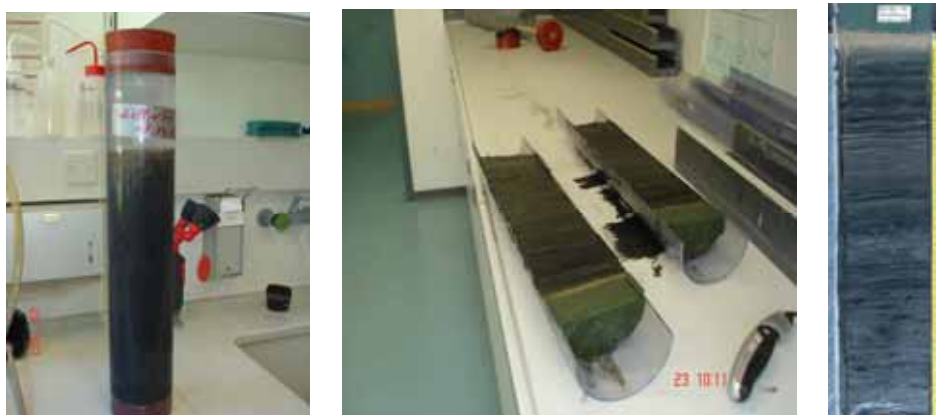


Figura 6 – Corpo de prova por inteiro e partido ao meio

Os corpos de prova foram mantidos em um congelador e depois o material úmido foi fatiado a cada 1 cm e pesado. Foram geradas portanto, 40 amostras (20 de cada local de coleta). As amostras foram levadas a uma secadora o vácuo para remoção de toda a umidade. A secadora a vácuo realiza a secagem sem modificar as propriedades das amostras já que a secadora opera a baixas temperaturas, cerca de 4°C. Quando as temperaturas da secadora e do ambiente entraram em equilíbrio (aproximadamente 20°C), as amostras foram novamente pesadas e estavam prontas para a análise.

Das 40 amostras coletadas, 9 foram completamente utilizadas nos estudos realizados anteriormente, restando apenas espectros gama de alguma. As amostras são apresentadas na tabela abaixo, e as amostras em destaque correspondem as que não existem mais:

Tabela 1 – Amostras e respectivas profundidades

Amostra	Profundidade (cm)	Site 1	Site 2
1	0 - 1	6388	7045
2	1 - 2	6389	7046
3	2 - 3	6390	7047
4	3 - 4	6391	7048
5	4 - 5	6392	7049
6	5 - 6	6393	7050
7	6 - 7	6394	7051
8	7 - 8	6395	7052
9	8 - 9	6396	7053
10	9 - 10	6397	7054
11	10 - 11	6398	7055
12	11 - 12	6399	7056
13	12 - 13	6400	7057
14	13 - 14	6401	7058
15	14 - 15	6402	7059
16	15 - 16	6403	7060
17	16 - 17	6404	7061
18	17 - 18	6405	7062
19	18 - 19	6406	7063
20	19 - 20	6407	7064

3.2. Características das Amostras e Determinação do Peso Seco Acumulado

O Peso Seco Acumulado é dado em g/cm², e visa remodelar a distribuição de sedimentos com relação à profundidade do perfil, devido à compactação dos sedimentos nas camadas mais profundas e devido as diferentes granulométricas ao longo do perfil. Ele é determinado através do Peso Seco (DW) por área em cada amostra:

$$\text{DW} = \text{peso seco da amostra (g)} / (\text{volume da amostra (cm}^3\text{)} / \text{altura da amostra (cm)})$$

As amostras foram coletadas em 2006 com propósitos diferentes aos desta pesquisa, e como na época o volume de cada amostra não era variável relevante, estes dados não estão disponíveis. A fim de determinar a porosidade das amostras e principalmente o peso seco acumulado, os volumes foram estimados.

Para as amostras do Site 1, os pesos das amostras úmidas e secas são conhecidos, bem como as porcentagens de água e de matéria orgânica. Sabe-se que o peso específico da água corresponde a 1g/cm³. Adotando-se para os sedimentos orgânicos e inorgânicos os respectivos pesos específicos: 2,65g/cm³ e 0,4g/cm³ (KIEHL 1977), é possível calcular o volume total de cada amostra através da soma do volume de sedimentos e de água:

$$V_{total} = V_{água} + V_{inorg} + V_{org}$$

A porosidade de cada amostra pode ser determinada segundo Kiehl 1977 através da equação:

$$\phi = \left[V_{total} - (V_{inorg} + V_{org}) \right] / V_{total}$$

Para fundamentar o método usado para o cálculo dos volumes, o seguinte experimento baseado em termogravimetria foi realizado:

Três amostras de solo foram coletadas, sendo duas das margens do Reno em Mannheim (MA1 e MA2, mais arenosas) e uma de Bruchsal (KR1), com provável maior teor de matéria orgânica. As amostras úmidas foram primeiramente pesadas, e o volume úmido foi medido em mililitros em cilindros volumétricos. As amostras foram então levadas para uma secadora a uma temperatura de 110°C para que secassem sem alteração nas características do material. Após secas, as amostras foram novamente pesadas, e os volumes novamente medidos nos cilindros volumétricos.

Para a determinação da quantidade de matéria orgânica, pequenas quantias de cada amostra seca foram levadas a uma balança térmica de alta precisão. Os sedimentos foram aquecidos gradualmente até uma temperatura de 1000°C, e gráficos da temperatura (°C) versus massa (mg) foram gerados. Uma pesquisa realizada com o mesmo termoanalisador e com três amostras usadas no presente projeto mostra que a perda de matéria orgânica ocorre de 200°C até 650°C (CHRISTIAN SIEWERT, 2001). Portanto, usando esse parâmetro e

calculando-se a diferença de peso entre o início e o fim do aquecimento, é possível determinar qual a porcentagem do peso total que corresponde à matéria orgânica.

A quantidade de água em cada amostra (diferença entre o peso úmido e seco) e a porcentagem de matéria orgânica é conhecida, portanto, se aplicados os conceitos de Kiehl com os pesos específicos de $0,4\text{g/cm}^3$ para sedimentos orgânicos, $2,65\text{g/cm}^3$ para os sedimentos inorgânicos e 1g/cm^3 para água, o volume úmido para cada amostra pode ser calculado. Uma comparação entre os volumes calculados e os medidos pode comprovar a aplicabilidade dos fatores de Kiehl.

Tabela 2 - Volumes medidos e volumes calculados

	Peso Úmido (g)	Peso Seco (g)	MO %	Peso MO (g)	Peso Inor (g)	V _{org} (ml)	V _{inorg} (ml)	V _{total} (ml)	V _{medido} (ml)
KR 1	625	309	8,6	26,5	282,5	66,3	106,6	488,9	445
MA 1	273	188	1,5	2,8	185,2	7,0	69,9	161,9	155
MA 2	566	373	1,8	6,7	366,3	16,8	138,2	348,0	340

Embora a diferença entre os volumes totais e medidos seja notável, leva-se em consideração que existiam pedras e raízes de plantas nas amostras, modificando assim os resultados obtidos. Uma superestimação dos volumes ocorreu em todos os casos, mas apesar disso os valores apresentam concordância considerável.

Já para o Site 2, os pesos são conhecidos, mas as porcentagens de matéria orgânica não.

3.3. Medição do $^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$

As amostras ficaram vedadas por um período maior que um mês para que as atividades do ^{214}Bi e ^{214}Pb se igulassem a de seu precursor ^{226}Ra . Os frascos com uma quantidade média de 12,78g de sedimentos do Site 1 e 5,92 g de sedimentos do Site 2 foram então levados sem preparo prévio para análise no detector gama de alta energia, sendo medidos por 20 horas. Uma medição foi realizada sem amostra para análise da radiação de fundo presente no ambiente (background).

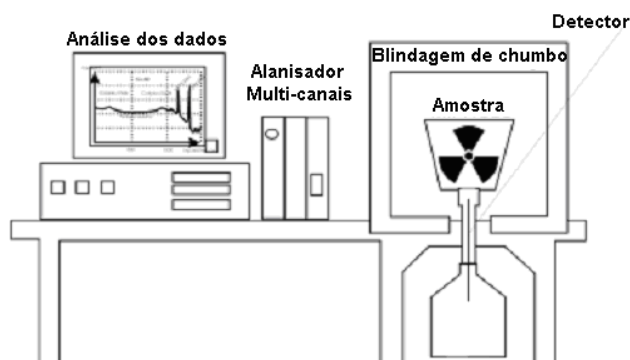


Figura 7 – Esquema de Sistema de Espectrometria Gama

O programa Genie - Gamma Acquisition & Analysis, V2.1 de Julho de 2002 da Canberra foi utilizado para geração e análise dos espectros. Através de uma função do próprio programa (Optionen – Abziehen) o background foi subtraído dos espectros das amostras, encontrando-se assim a radiação proveniente somente dos sedimentos. O software já estava calibrado, e os picos de interesse Bi-214 e Pb-214 encaixam-se corretamente nos respectivos canais e energias. A figura abaixo mostra a o programa com destaque para os picos de ^{214}Pb (351,9 keV) e ^{214}Bi (609,5 keV) respectivamente, sendo o pico com zoom o do Bismuto.



Figura 8 – Espectrometria gama de alta energia – ^{214}Pb e ^{214}Bi

3.4. Medição do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$

3.4.1. Medição do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ através da espectrometria gama de baixa energia

A análise direta do Pb-210 também é possível através da medição de raios gama emitidos a 46,5 keV em aproximadamente 4% dos decaimentos do nuclídeo. Esse procedimento tem uma grande vantagem pois não exige separação química de Pb-210 ou Po-210. No entanto, a principal dificuldade em se aplicar a análise dos raios gama para medir o Pb-210 nas amostras de sedimentos é que a auto-absorção da radiação pela amostra é relativamente difícil de se corrigir devido ao coeficiente de atenuação para raios gama a 46,5keV, que é altamente dependente da composição da amostra. Como resultado, a emissão relativa de raios gama para amostras de sedimentos varia extensamente dependendo da mineralogia. Isso exige ou uma composição precisamente conhecida ou que algum método para corrigir a auto-absorção seja empregado. Além disso, o tamanho do detector e a sua blindagem afetam os espectros obtidos.

As amostras foram colocadas em potes pequenos, em quantidade média de 1,845 g por amostra para o Site 1 e 1,769 g para o Site 2. Foram realizadas medições de 20 horas para cada amostra no detector de baixa energia.

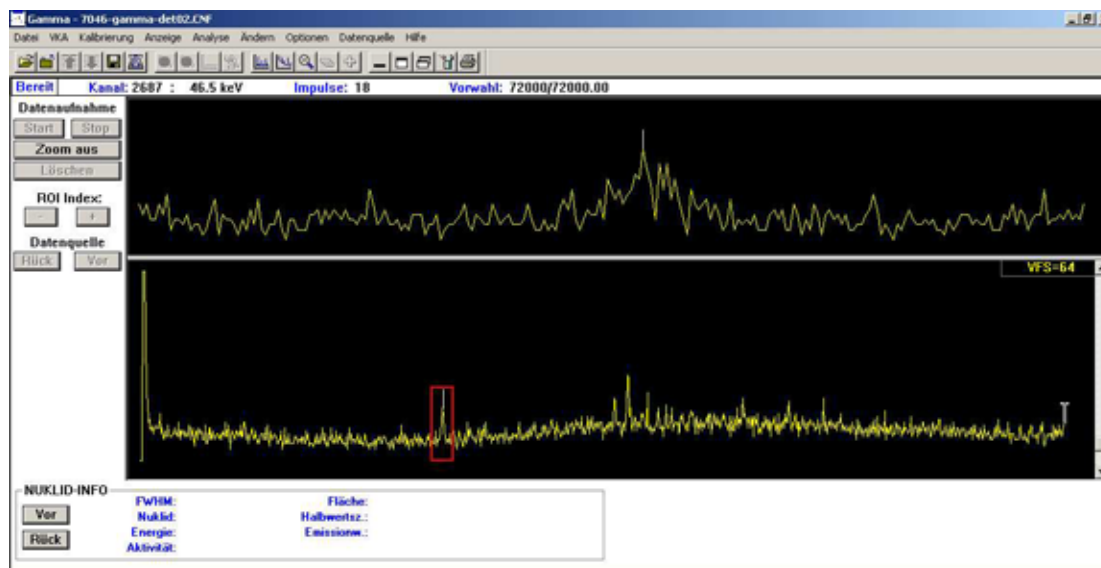


Figura 9 – Espectrometria gama de baixa energia – ^{210}Pb

3.4.2. Medição do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ através da espectrometria alfa

A quantificação de ^{210}Pb através do seu neto ^{210}Po exige uma preparação química das amostras. Foram adicionados 7ml de *água régia* (4 partes de Ácido Clorídrico 32% para 1 parte Ácido Nítrico 65%) a 0,5g de sedimento, e a solução, que se encontrava no béquer de vidro, foi aquecida por 15 minutos a 70°C. Em seguida, a solução foi filtrada com papel filtro milipore 0,45µm para um béquer de teflon. Para evitar perdas, o béquer de vidro foi lavado com água destilada, assim como o papel filtro e os sedimentos que ficaram nele retidos.

Então 100µl de traçador (spike) Po-209 foram adicionados. Isso é necessário porque uma vez conhecida a atividade do Po-209 (que no caso de 100µl é 0,37 Bq) e área de seu pico, é possível calcular a atividade do Po-210 pela simples comparação das áreas.

A solução foi aquecida a 150°C até se secar completamente. O material seco restante no fundo do béquer foi diluído com 15ml de HCl 8M (32%) e transferido para um funil de separação. A mesma quantidade (15ml) de Diisopropileter ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$) foi adicionada. O funil foi rigorosamente agitado e o gás formado em seu interior liberado. Duas fases se formaram, a superior contendo éter com matéria orgânica e Fe. A fase inferior foi transferida para um béquer de teflon, e a superior descartada em um recipiente apropriado. O béquer foi aquecido por 15 minutos a 75°C para a volatilização do éter remanescente.

Aproximadamente 30 ml de água foram adicionados. Adicionou-se também 2ml de solução de Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$) 25% e 5ml de solução de Hidroxilamina Hidrocloridrato ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 20%. A Hidroxilamina Hidrocloridrato elimina a possível interferência de Fe^{3+} restante da solução, reduzindo-o para Fe^{2+} , e o Citrato de Sódio evita que outros íons compitam durante a fase de deposição do Polônio. O pH da solução foi elevado até 2 através de solução de Hidróxido de Amônio (NH_4OH) 37%.

A última fase antes da contagem alfa é o procedimento de deposição, conhecido como “plating”. O béquer de teflon com a solução foi aquecido e agitado com uma moeda de cobre e um “peixinho” magnético durante 90 minutos a aproximadamente 85°C . O lado de cobre da moeda deve permanecer durante todo o tempo de deposição virado para cima.

A moeda é então lavada com água destilada (cuidadosamente para que não haja perda de material) e permanece na capela até que esteja totalmente seca. A moeda de cobre está pronta para contagem no detector alfa.

As contagens tiveram duração de 24 horas para as amostras do Site 1. Como ocorre superaquecimento da bomba se esta trabalha muitas horas seguidas, medições contínuas de 24 horas com pernoite não puderam ser realizadas. As medições foram realizadas em partes, geralmente com duração de 6 a 8 horas por dia, o que tornou o processo mais longo (3 a 5 dias de leitura por amostra). Já para o Site 2, as medições foram de 8 horas por amostra.

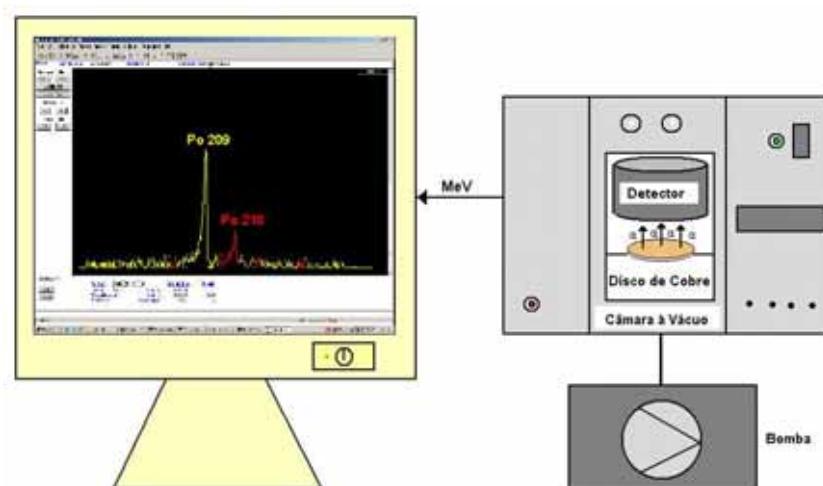


Figura 10 – Esquema de Sistema de Espectrometria Alfa

Há o surgimento de dois picos, dos quais o primeiro corresponde ao ^{209}Po (canais 750 a 901) e o segundo ao ^{210}Po (canais 983 a 1117). A quantidade de impulsos de cada pico é medida, e a taxa de contagem determinada pela divisão dos impulsos pelo tempo de medição em segundos. A taxa de contagem “ N ” para cada um dos núclídeos é então dada em contagens por segundo (cps). Conhecidas as taxas de contagem e a atividade de ^{209}Po em cada

amostra (adicionada através do traçador), calcula-se a atividade em Bq do ^{210}Po através da equação:

$$A_{^{210}\text{Po}} = A_{^{209}\text{Po}} \cdot \left(N_{^{210}\text{Po}} / N_{^{209}\text{Po}} \right)$$

A atividade do ^{210}Pb total foi avaliada através dos dados de atividade do ^{210}Po , considerando o tempo Δt decorrido desde o fim do procedimento de deposição e fim da contagem alfa, de acordo com a equação:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{total}} = ^{210}\text{Po} \cdot (e^{\lambda \cdot \Delta t}),$$

onde λ é a constante de decaimento do ^{210}Po (0.005 dias^{-1}).

3.5. Cálculo do $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$

Como já mencionado na introdução, o $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ nada mais é do que a diferença entre o ^{210}Pb total e $^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$. Ele foi calculado através da seguinte equação, sendo as grandezas envolvidas (atividades) apresentadas em Bq/g:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$$

3.6. Medição do ^{137}Cs

3.6.1. Análise de espectros antigos

A quantificação de ^{137}Cs ao longo do perfil foi determinada em duas pesquisas prévias, ambas intituladas “Analysis of Sediments of the Lake of Constance through radiochemical methods”, de Tatiana Regina dos Santos e de Janaina Indianara Corrêa, sob orientação do Dr. Erich Foßhag, Hochschule Mannheim, 2007. Os espectros antigos foram analisados assim como os outros espectros de ^{214}Pb , ^{214}Bi e ^{210}Pb , através do programa Genie - Gamma Acquisition & Analysis da Camberra. O pico do ^{137}Cs se apresenta em uma energia de 661,6 keV. Os resultados obtidos foram comparados com os dos dois trabalhos anteriores.

3.6.2. Novas medições

As medições de ^{137}Cs das amostras que ainda existem foram refeitas no detector de alta energia por um período de 20 horas por amostra. O comportamento da atividade de cério conforme a profundidade pôde então ser comparado com as atividades das análises antigas, e pôde ser observado em qual profundidade ocorre o maior pico de ^{137}Cs , que deve corresponder ao ano do acidente de Chernobyl (1986).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os volumes frescos das amostras utilizadas na pesquisa não eram conhecidos, já que na época da coleta estas variáveis não eram de interesse para análise gama e raio-X. A quantidade de matéria orgânica para o Site 1 foi determinada na época da coleta das amostras, possibilitando através de parâmetros de Kiehl que os volumes fossem estimados. A porosidade e o peso seco acumulado das amostras (que visam à correção do perfil devido à compactação dos sedimentos) foram calculados levando em consideração o volume calculado. As porosidades apresentaram valores elevados, variando de 81,4 a 88,2% (média = 85,3%). Valores elevados de porosidade estão geralmente associados à acentuada presença de matéria orgânica, o que não corresponde aos valores encontrados (média = 1,7%). A densidade das amostras úmidas variou de 1,136g/cm³ a 1,283g/cm³. Já para o Site 2, além da falta de informação com relação aos volumes, a quantidade de matéria orgânica de cada amostra não era conhecida, impossibilitando assim o cálculo da porosidade e do peso seco acumulado ao longo do perfil.

Como esperado, a atividade de ²¹⁰Po, neto do ²¹⁰Pb, apresentou um declínio de acordo com a profundidade para os Sites 1 e 2, variando de 0,1706 a 0,3874 Bq/g e de 0,1973 e 0,7113 Bq/g respectivamente. As atividades do ²¹⁰Pb_{total} no Site 1 variaram entre 0,1776 a 0,3992 Bq/g, e para o Site 2 entre 0,1983 e 0,7149 Bq/g, também diminuindo conforme a profundidade, já que o mesmo é função do ²¹⁰Pb. Todas as 13 amostras existentes do Site 1 foram analisadas, mas como para o Site 2 quase não existiam lacunas, somente análises das amostras até 13 cm de profundidade foram feitas (amostras 7046 a 7057), para que se pudesse traçar um perfil que englobasse um pouco mais além da amostra com o maior pico de Cs-137 (amostra 7054).

O comportamento do ²¹⁰Pb_{total} medido diretamente através de espectrometria gama não correspondeu ao encontrado através da espectrometria alfa (²¹⁰Po). Os espectros gerados são de difícil análise, e a radiação de fundo apresentou muitas vezes taxas de contagem maiores do que as das amostras. Como nem todas as amostras do perfil estavam disponíveis no laboratório para a preparação da análise do ²¹⁰Pb através do ²¹⁰Po, pensou-se na possibilidade de preencher estas lacunas através da análise dos espectros gama de baixa energia usados nas pesquisas anteriores. Além da complementação dos dados que faltam, seria possível fazer uma comparação entre os métodos alfa e gama. Se os métodos apresentassem valores compatíveis, seria interessante explorar a espectrometria gama para pesquisas posteriores, já que esta apresenta uma redução de custo e tempo (não requer preparo químico prévio das amostras). Após a análise dos espectros, a hipótese foi descartada.

Tabela 3 - Características dos sedimentos do Site 1

Amostra	Peso úmido (g)	Peso seco (g)	Peso água (g)	M. Orgânica MO (%)	V _{inorg} (cm ³)	V _{org} (cm ³)	V _{total} (cm ³)	Φ	Peso seco (DW) (g/cm ²)	Cdw (g/cm ²)
6388	61,379	14,775	46,341	1,951	5,467	0,720	52,528	0,882	0,281	0,281
6389	38,040	9,537	28,340	1,889	3,531	0,450	32,321	0,877	0,295	0,576
6390	36,538	9,352	27,513	2,586	3,438	0,605	31,556	0,872	0,296	0,873
6391	30,781	7,720	22,932	1,562	2,868	0,301	26,101	0,879	0,296	1,168
6392	52,335	13,355	38,571	2,728	4,902	0,911	44,384	0,869	0,301	1,469
6393	51,179	13,762	36,696	1,494	5,115	0,514	42,325	0,867	0,325	1,795
6394	50,884	13,691	37,552	1,685	5,079	0,577	43,208	0,869	0,317	2,111
6395	60,899	17,023	44,883	1,679	6,316	0,715	51,913	0,865	0,328	2,439
6396	70,051	20,501	49,736	1,451	7,624	0,743	58,104	0,856	0,353	2,792
6397	73,084	24,651	52,986	1,438	9,169	0,886	63,041	0,841	0,391	3,183
6398	65,364	20,462	46,081	1,660	7,593	0,849	54,524	0,845	0,375	3,558
6399	65,613	24,576	44,223	1,451	9,139	0,891	54,254	0,815	0,453	4,011
6400	77,223	20,243	51,894	1,488	7,525	0,753	60,172	0,862	0,336	4,348
6401	72,670	27,183	48,471	1,414	10,113	0,961	59,544	0,814	0,457	4,804
6402	60,875	20,741	41,699	1,370	7,720	0,711	50,129	0,832	0,414	5,218
6403	79,688	28,766	53,710	1,488	10,694	1,070	65,473	0,820	0,439	5,657
6404	71,671	23,974	50,098	1,475	8,913	0,884	59,896	0,836	0,400	6,058
6405	63,728	21,693	46,075	1,562	8,058	0,847	54,981	0,838	0,395	6,452
6406	69,299	21,474	52,251	1,469	7,984	0,789	61,024	0,856	0,352	6,804
6407	59,570	16,182	44,141	1,463	6,017	0,592	50,750	0,870	0,319	7,123

$$V_{inorg} = \text{Peso seco} \cdot (1 - 0,01 \cdot MO) / 2,65 \quad (\text{Kiehl 1977})$$

$$V_{org} = \text{Peso seco} \cdot (0,01 \cdot MO) / 0,4 \quad (\text{Kiehl 1977})$$

$$V_{total} = V_{\text{água}} + V_{inorg} + V_{org}$$

$$\phi = \left[V_{total} - (V_{inorg} + V_{org}) \right] / V_{total} \quad (\text{Kiehl 1977})$$

$DW = \text{Peso seco} / (V_{total} / h_{amostra})$ (sendo que $h_{amostra}$ corresponde sempre a 1cm, já que todas foram igualmente fatiadas)

$Cdw = \text{Peso seco acumulado}$ (Ex: $Cdw_{amostra\ 6389} = Dw_{amostra\ 6389} + Cdw_{amostra\ 6388}$)

Tabela 4 - Atividade do ²¹⁰Po no Site 1

Site 1									
Amostra	Peso (g)	Tempo (s)	Nuclídeo	Impulso max	Contagens	Taxa Contagem (cps)	Atividade (Bq)		Atividade Po-210 (Bq/g)
6390	0,5002	86400	Po-209	39	1043	0,0121	0,74	0,1852	0,3702
			Po-210	11	261	0,0030			
6393	0,5006	86400	Po-209	18	456	0,0053	0,37		0,3874
			Po-210	11	239	0,0028	0,1939		
6394	0,5008	86400	Po-209	22	520	0,0060	0,37		0,3481
			Po-210	10	245	0,0028	0,1743		
6395	0,5001	86400	Po-209	29	656	0,0076	0,37		0,3214
			Po-210	16	285	0,0033	0,1607		
6396	0,5005	86400	Po-209	20	499	0,0058	0,37		0,3037
			Po-210	10	205	0,0024	0,1520		
6397	0,5005	86400	Po-209	23	620	0,0072	0,37		0,2361
			Po-210	7	198	0,0023	0,1182		
6399	0,4999	86400	Po-209	30	767	0,0089	0,37		0,1949
			Po-210	10	202	0,0023	0,0974		
6400	0,5011	86400	Po-209	24	551	0,0064	0,37		0,2452
			Po-210	9	183	0,0021	0,1229		
6401	0,4998	86400	Po-209	30	820	0,0095	0,37		0,1706
			Po-210	11	189	0,0022	0,0853		
6402	0,5007	86400	Po-209	26	656	0,0076	0,37		0,1724
			Po-210	14	153	0,0018	0,0863		
6403	0,5004	86400	Po-209	25	592	0,0069	0,37		0,1811
			Po-210	7	145	0,0017	0,0906		
6404	0,5021	86400	Po-209	22	562	0,0065	0,37		0,2255
			Po-210	7	172	0,0020	0,1132		
6406	0,4988	86400	Po-209	38	877	0,0102	0,37		0,1844
			Po-210	12	218	0,0025	0,0920		

Po-209: canais 750 a 901

Po-210: canais 983 a 1117

Tabela 5 - Atividade do ^{210}Po no Site 2

Site 2									
Amostra	Peso (g)	Tempo (s)	Nuclídeo	Impulso max	Contagens	Taxa Contagem (cps)	Atividade (Bq)	Atividade Po-210 (Bq/g)	
7046	0,5001	28800	Po-209	19	337	0,0117	0,37	0,7113	
			Po-210	17	324	0,0113	0,3557		
7047	0,5001	28800	Po-209	16	291	0,0101	0,37	0,6712	
			Po-210	13	264	0,0092	0,3357		
7048	0,5010	28800	Po-209	8	241	0,0084	0,37	0,4903	
			Po-210	7	160	0,0056	0,2456		
7049	0,4998	28800	Po-209	9	267	0,0093	0,37	0,5046	
			Po-210	7	182	0,0063	0,2522		
7050	0,5016	28800	Po-209	9	201	0,0070	0,37	0,6863	
			Po-210	7	187	0,0065	0,3442		
7051	0,5001	28800	Po-209	13	238	0,0083	0,37	0,5347	
			Po-210	8	172	0,0060	0,2674		
7052	0,5001	21600	Po-209	11	219	0,0101	0,37	0,3919	
			Po-210	6	116	0,0054	0,1960		
7053	0,5018	28800	Po-209	10	311	0,0108	0,37	0,2892	
			Po-210	7	122	0,0042	0,1451		
7054	0,4999	28800	Po-209	17	317	0,0110	0,37	0,3245	
			Po-210	9	139	0,0048	0,1622		
7055	0,5013	28800	Po-209	17	322	0,0112	0,37	0,2155	
			Po-210	6	94	0,0033	0,1080		
7056	0,5000	28800	Po-209	13	300	0,0139	0,37	0,1973	
			Po-210	5	80	0,0037	0,0987		
7057	0,5001	21600	Po-209	11	240	0,0111	0,37	0,2065	
			Po-210	5	67	0,0031	0,1033		

Po-209: canais 750 a 901

Po-210: canais 983 a 1117

Tabela 6 - Atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ através do ^{210}Po

Site 1				
Amostra	Profundidade (cm)	Po-210 (Bq/g)	Δt (dias)	Pb-210 (Bq/g)
6390	2 - 3	0,3702	1	0,3721
6393	5 - 6	0,3874	6	0,3992
6394	6 - 7	0,3481	9	0,3641
6395	7 - 8	0,3214	7	0,3329
6396	8 - 9	0,3037	11	0,3209
6397	9 - 10	0,2361	11	0,2494
6399	11 - 12	0,1949	8	0,2029
6400	12 - 13	0,2452	11	0,2591
6401	13 - 14	0,1706	8	0,1776
6402	14 - 15	0,1724	7	0,1785
6403	15 - 16	0,1811	5	0,1857
6404	16 - 17	0,2255	6	0,2324
6406	18 - 19	0,1844	7	0,1910

Site 2				
Amostra	Profundidade (cm)	Po-210 (Bq/g)	Δt (dias)	Pb-210 (Bq/g)
7046	1 - 2	0,7113	1	0,7149
7047	2 - 3	0,6712	2	0,6780
7048	3 - 4	0,4903	5	0,5027
7049	4 - 5	0,5046	4	0,5148
7050	5 - 6	0,6863	1	0,6897
7051	6 - 7	0,5347	2	0,5401
7052	7 - 8	0,3919	1	0,3938
7053	8 - 9	0,2892	4	0,2951
7054	9 - 10	0,3245	1	0,3262
7055	10 - 11	0,2155	2	0,2176
7056	11 - 12	0,1973	1	0,1983
7057	12 - 13	0,2065	2	0,2086

$$^{210}\text{Pb}_{\text{total}} = ^{210}\text{Po} \cdot (e^{\lambda \cdot \Delta t})$$

Observa-se claramente a diminuição da atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ conforme o aumento da profundidade:

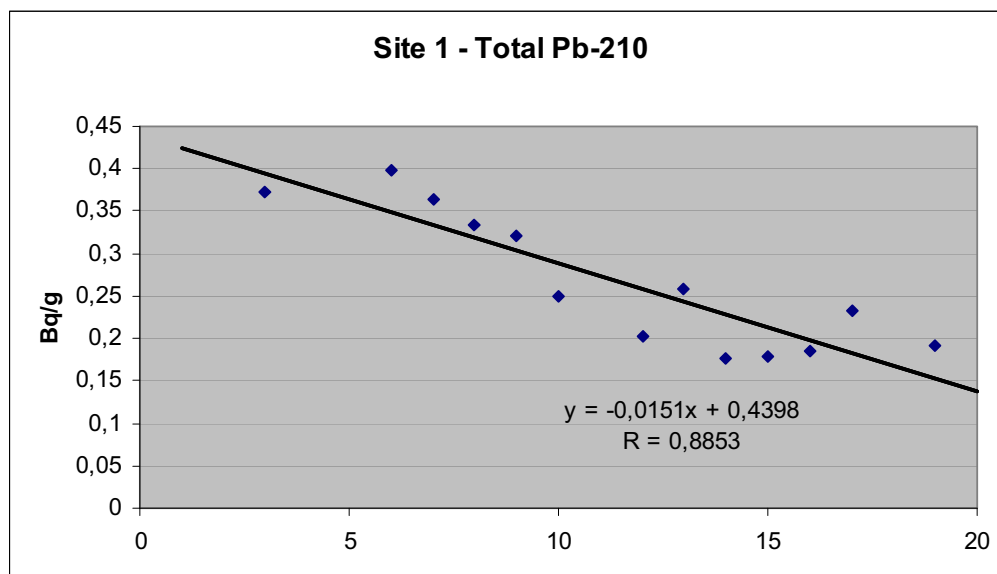


Figura 11 – Total Pb-210 X Profundidade – Site 1

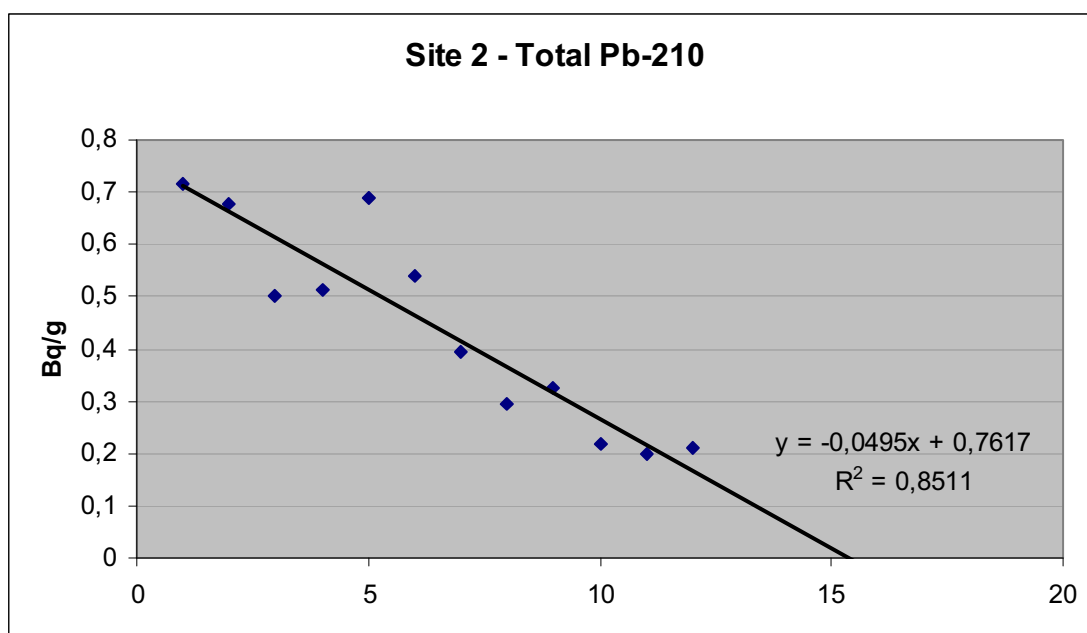
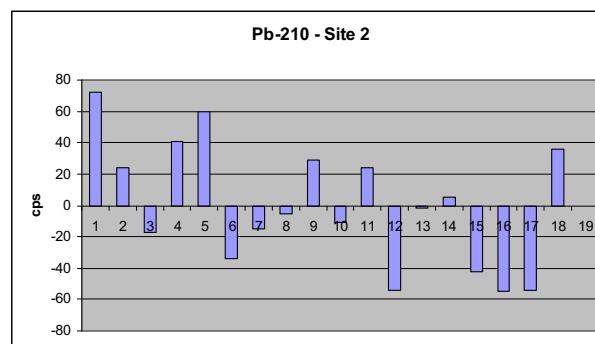
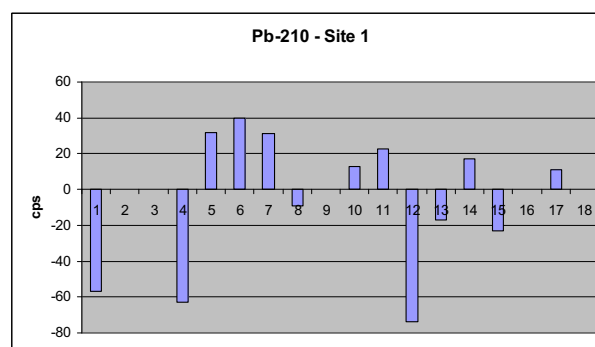


Figura 12 – Total Pb-210 X Profundidade – Site 2

Tabela 7 - Taxa de Contagem $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ através de espectrometria gama de baixa energia

Probe	cps	Probe	cps
6388	-	7045	-
6389	-	7046	72
6390	-57	7047	24
6391	-	7048	-17
6392	-	7049	41
6393	-63	7050	60
6394	32	7051	-34
6395	40	7052	-15
6396	31	7053	-5
6397	-9	7054	29
6398	-	7055	-11
6399	13	7056	24
6400	23	7057	-54
6401	-74	7058	-2
6402	-17	7059	5
6403	17	7060	-42
6404	-23	7061	-55
6405	-	7062	-54
6406	11	7063	36
6407	-	7064	-



O cálculo do supported ^{210}Pb se deu através do valor ^{226}Ra , encontrado através de espectrometria gama de alta energia pela média da atividade dos ^{214}Bi e ^{214}Pb . Segundo a teoria, entre os valores de ^{214}Bi e ^{214}Pb deveriam apresentar poucas discrepâncias. Apesar da concordância entre esses valores na maioria das amostras, foram observadas algumas diferenças significantes. Para o Site 1, por exemplo, as atividades de Bi-214 encontradas nas amostras 6396 e 6403 (0,042 e 0,028 Bq/g respectivamente) são duas vezes maior que as correspondentes ao Pb-214 (0,021 e 0,014 Bq/g).

O $^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$ variou de 0,007 a 0,036 Bq/g para o Site 1 e de 0,012 a 0,0624 Bq/g para o Site 2. A atividade $^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$ não apresenta tendência, o que é totalmente compreensível, já que a atividade corresponde à produção in situ de Pb-210, dependente da quantidade de U-238 presente no ambiente.

Tabela 8 – Atividade do Ra-226

Amostra	Bi-214 (Bq/g)	Pb-214 (Bq/g)	Ra 226 ¹ (Bq/g)	Amostra	Bi-214 (Bq/g)	Pb-214 (Bq/g)	Ra 226 ¹ (Bq/g)
6388	-	-	-	7045			
6389	-	-	-	7046	0,032	0,033	0,033
6390	0,029	0,020	0,025	7047	0,043	0,033	0,038
6391	-	-	-	7048	0,034	0,050	0,042
6392	-	-	-	7049	0,029	0,024	0,026
6393	0,040	0,032	0,036	7050	0,087	0,038	0,062
6394	0,011	0,018	0,014	7051	0,059	0,033	0,046
6395	0,028	0,018	0,023	7052	0,035	0,032	0,033
6396	0,042	0,021	0,032	7053	0,018	0,018	0,018
6397	0,023	0,017	0,020	7054	0,037	0,019	0,028
6398	-	-	-	7055	0,015	0,010	0,012
6399	0,019	0,016	0,018	7056	0,026	0,028	0,027
6400	0,026	0,022	0,024	7057	0,028	0,015	0,022
6401	0,008	0,009	0,009	7058	-	-	-
6402	0,015	0,011	0,013	7059	-	-	-
6403	0,028	0,014	0,021	7060	-	-	-
6404	0,016	0,009	0,013	7061	-	-	-
6405	-	-	-	7062	-	-	-
6406	0,008	0,006	0,007	7063	-	-	-
6407	-	-	-	7064	-	-	-

1 – Ra-226 = Valor médio entre Bi-214 (609,5 keV) e Pb-214 (351,9 keV)

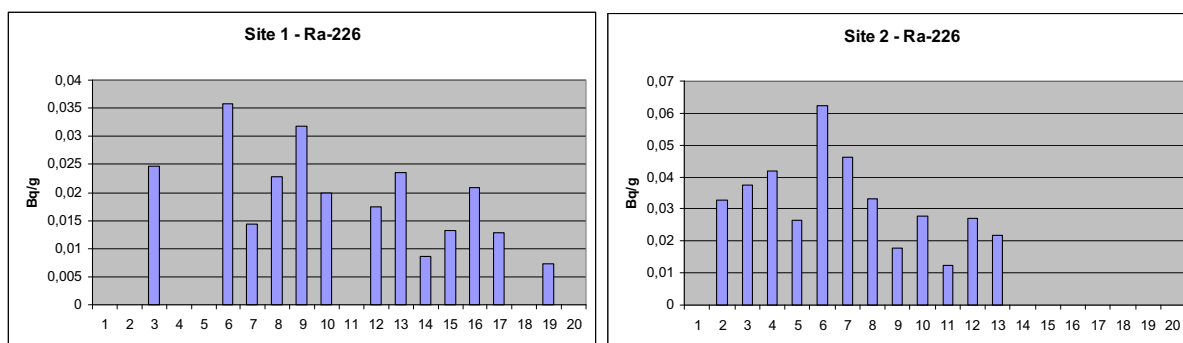


Figura 13 – Ra-226 X Profundidade nos Sites 1 e 2

Como o valor de $^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$ é relativamente pequeno quando comparado ao $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, o perfil traçado para atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ ao longo da profundidade apresenta assim como o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, um caráter de declinação. Conclui-se que quase todo o Pb-210 presente nos sedimentos é proveniente da precipitação atmosférica. Os valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ variaram de 0,165 a 0,363 Bq/g e de 0,171 a 0,682 Bq/g para os Sites 1 e 2 respectivamente.

Tabela 9 - ^{210}Pb e Peso Seco Acumulado - Site 1

Amostra	Prof	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$	$^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$	$^{210}\text{Pb}_{\text{unsup}}$	$\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{unsup}}$	Cdw (g/cm ²)
6388	0 - 1	-	-	-	-	0,281
6389	1 - 2	-	-	-	-	0,576
6390	2 - 3	0,372	0,025	0,347	-1,057	0,873
6391	3 - 4	-	-	-	-	1,168
6392	4 - 5	-	-	-	-	1,469
6393	5 - 6	0,399	0,036	0,363	-1,012	1,795
6394	6 - 7	0,364	0,014	0,350	-1,050	2,111
6395	7 - 8	0,333	0,023	0,310	-1,171	2,439
6396	8 - 9	0,321	0,032	0,289	-1,241	2,792
6397	9 - 10	0,249	0,020	0,230	-1,472	3,183
6398	10 - 11	-	-	-	-	3,558
6399	11 - 12	0,203	0,018	0,185	-1,685	4,011
6400	12 - 13	0,259	0,024	0,235	-1,446	4,348
6401	13 - 14	0,178	0,009	0,169	-1,779	4,804
6402	14 - 15	0,178	0,013	0,165	-1,800	5,218
6403	15 - 16	0,186	0,021	0,165	-1,803	5,657
6404	16 - 17	0,232	0,013	0,220	-1,516	6,058
6405	17 - 18	-	-	-	-	6,452
6406	18 - 19	0,191	0,007	0,184	-1,695	6,804
6407	19 - 20	-	-	-	-	7,123

Tabela 10 - ^{210}Pb - Site 2

Amostra	Prof	$^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$	$^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$	$^{210}\text{Pb}_{\text{unsup}}$	$\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{unsup}}$
7045	0 - 1	-	-	-	-
7046	1 - 2	0,715	0,033	0,682	-0,382
7047	2 - 3	0,678	0,038	0,640	-0,446
7048	3 - 4	0,503	0,042	0,461	-0,775
7049	4 - 5	0,515	0,026	0,488	-0,717
7050	5 - 6	0,690	0,062	0,627	-0,466
7051	6 - 7	0,540	0,046	0,494	-0,705
7052	7 - 8	0,394	0,033	0,361	-1,020
7053	8 - 9	0,295	0,018	0,277	-1,283
7054	9 - 10	0,326	0,028	-0,028	-1,210
7055	10 - 11	0,218	0,012	0,205	-1,583
7056	11 - 12	0,198	0,027	0,171	-1,765
7057	12 - 13	0,209	0,022	0,187	-1,677
7058	13 - 14	-	-	-	-
7059	14 - 15	-	-	-	-
7060	15 - 16	-	-	-	-
7061	16 - 17	-	-	-	-
7062	17 - 18	-	-	-	-
7063	18 - 19	-	-	-	-
7064	19 - 20	-	-	-	-

4.1. Taxa de sedimentação e cronologia

O modelo utilizado para calcular as taxas de sedimentação nesta pesquisa é o CRS (constante rate of supply), que assume uma constante taxa de alimentação do unsupported ^{210}Pb , levando em conta também a compactação dos sedimentos ao longo do perfil. A pesquisa tomou como referência o modelo de Robbins e Appleby & Oldfield aplicado por Bonotto e Lima 2006.

Quando $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ é plotado versus o peso seco acumulado Cdw (g/cm^2), tem-se como resultado uma reta linear de inclinação $m = \lambda_{210} / f$ (sendo $-\lambda_{210}$ a constante de decaimento do $^{210}\text{Pb} = 0,0311/\text{ano}$ e f o fluxo constante de sedimento de massa dado em $\text{g}/\text{cm}^2/\text{ano}$). O peso seco acumulado Cdw está relacionado com o tempo de deposição de cada amostra de acordo com a equação $t = Cdw / f$. Sabendo-se que o ano de coleta da primeira amostra é 2006, calcula-se a idade de cada camada subtraindo-se do ano de coleta (2006) o tempo de deposição t .

A taxa de sedimentação e a idade dos sedimentos dependem essencialmente do peso seco acumulado. Sendo este conhecido apenas para o Site 1, é possível realizar a datação somente para este perfil.

Dois gráficos $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ X Cdw foram gerados para o Site 1. O primeiro levando em consideração as 13 amostras analisadas e o segundo desconsiderando a primeira amostra e as duas ultimas. Além de existirem muitas lacunas nos primeiros e nos últimos centímetros (dos 5 primeiros centímetros só havia acesso a uma amostra, 6390), o ^{210}Po pode não ter crescido completamente em equilíbrio com o ^{210}Pb . Difusão do ^{210}Pb nestas camadas superficiais ocorre também comumente durante o processo de coleta das amostras, colaborando ainda mais para uma distribuição errônea de ^{210}Pb no perfil. A regressão linear que descarta a primeira e a ultima amostra apresenta um nível de correlação $R = 0,95$, muito maior do que a que engloba todas as amostras ($R = 0,86$).

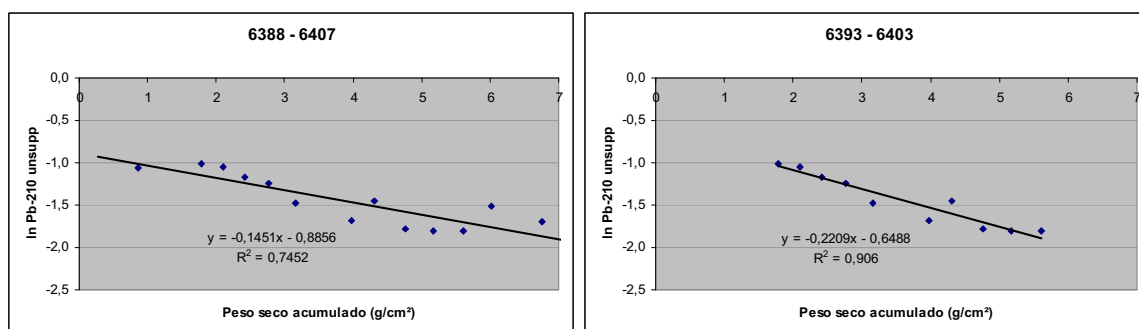


Figura 14 – $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{unsupp}}$ X Peso Seco Acumulado – Site 1

O fluxo constante de acumulação de massa corresponde a $0,21 \text{ g/cm}^2/\text{ano}$ considerando-se todas as amostras e a $0,14 \text{ g/cm}^2/\text{ano}$ descartando-se a primeira e as últimas amostras. O mapa abaixo relata as taxas de acumulação de massa média, extraídas do relatório oficial de análise dos sedimentos do Lago de Constança da Comissão Internacional de Proteção às Águas do Bodensee (Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee – IGKB). A região do Site 1 foi destacada para uma comparação das taxas encontradas com as oficiais já pré-determinadas. As taxas de sedimentação na região do Untersee Rheinsee (Site 1) correspondem a uma taxa de acumulação linear anual média em que variam aparentemente entre $0,11$ e $0,20 \text{ g/cm}^2/\text{ano}$, medidas no período de 1963 a 1995. Estes valores estão de acordo com o valor encontrado, com relativa concordância quando descartadas as primeiras e últimas amostras ($0,14 \text{ g/cm}^2/\text{ano}$).



Figura 15 – Taxas de acumulação de massa médias ($\text{g/cm}^2/\text{ano}$) do Lago de Constança segundo IGKB

Os tempos de deposição foram calculados através dos dois fluxos de massa encontrados, bem como a idade de cada camada.

A taxa de sedimentação linear média foi calculada através da divisão da total profundidade do perfil pelo tempo de deposição t da camada mais profunda. Considerando-se todas as amostras, o valor é de 6 mm/ano , e não as considerando, este valor cai para 4 mm/ano . O maior fluxo de acumulação de massa levou compativelmente a uma maior taxa de sedimentação.

A discrepância entra os fluxos de acumulação de massa e as taxas de sedimentação ficam ainda mais evidentes quando é estabelecida a cronologia do perfil, que pode ser observada na tabela seguinte.

Tabela 11 – Tempos de deposição e idade das amostras – Site 1

Amostra	ln Pb-210	Cdw (g/cm ²)	t 1 (anos)	ano	t 2 (anos)	ano
6388	-	0,281	1,31	2005	1,99	2004
6389	-	0,576	2,68	2003	4,08	2002
6390	-1,057	0,873	4,05	2002	6,17	2000
6391	-	1,168	5,43	2001	8,26	1998
6392	-	1,469	6,83	1999	10,39	1996
6393	-1,012	1,795	8,34	1998	12,69	1993
6394	-1,050	2,111	9,81	1996	14,93	1991
6395	-1,171	2,439	11,33	1995	17,25	1989
6396	-1,241	2,792	12,97	1993	19,74	1986
6397	-1,472	3,183	14,79	1991	22,51	1983
6398	-	3,558	16,53	1989	25,16	1981
6399	-1,685	4,011	18,63	1987	28,36	1978
6400	-1,446	4,348	20,20	1986	30,74	1975
6401	-1,779	4,804	22,32	1984	33,97	1972
6402	-1,800	5,218	24,24	1982	36,90	1969
6403	-1,803	5,657	26,28	1980	40,00	1966
6404	-1,516	6,058	28,14	1978	42,83	1963
6405	-	6,452	29,97	1976	45,62	1960
6406	-1,695	6,804	31,61	1974	48,11	1958
6407	-	7,123	33,09	1973	50,37	1956

	6388-6407 (1)	6393-6403 (2)	
Inclinação reta (f)	-0,144	-0,2192	
(λPb-210 / f)	0,2153	0,1414	g/cm ² /ano
R	0,8632	0,9518	
Taxa Sedim.	0,6045	0,3971	cm/ano

Apesar de não ser possível datar os sedimentos e calcular as taxas de sedimentação para o Site 2 devido à falta de informações para estimar o Peso Seco Acumulado (Cdw), é possível fazer uma comparação entre o comportamento de $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ versus profundidade nos dois locais. Quanto mais inclinada a reta gerada na regressão linear, menor é a taxa de acumulação de massa e consequentemente menor a taxa de sedimentação. Se observarmos novamente o gráfico da IGKB na página anterior, espera-se uma taxa de acumulação de massa maior para o Site 2 do que para o Site 1. A região do Zellersee no lago deve apresentar uma taxa com valor entre 0,17 e 0,20 g/cm²/ano. Para tal, o declínio de $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ deveria ser menor do que o do Site 1, não correspondendo ao observado. Não podemos deixar de levar em consideração que os gráficos estão sendo comparados com relação à profundidade e não ao peso seco acumulado. Apesar da compactação de sedimentos em um perfil ser geralmente maior nas camadas mais profundas, é necessária uma comparação versus o peso seco acumulado para uma análise concreta. Além disso, o Site 1 possui muitas lacunas e o Site 2 foi analisado até uma profundidade menor.

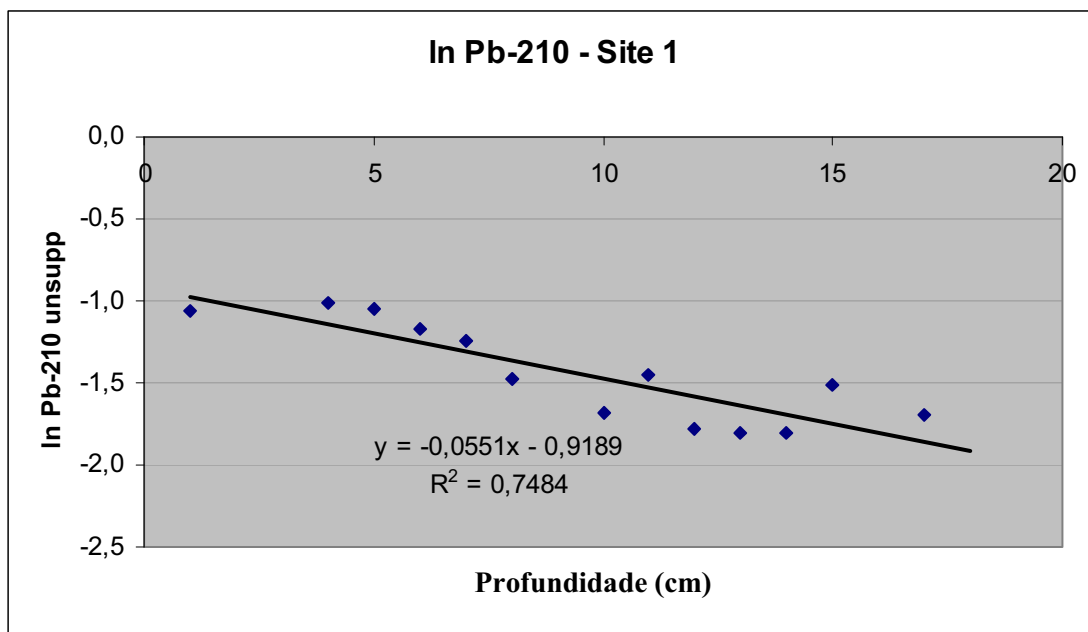


Figura 16 $\ln {}^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ X Profundidade Site 1

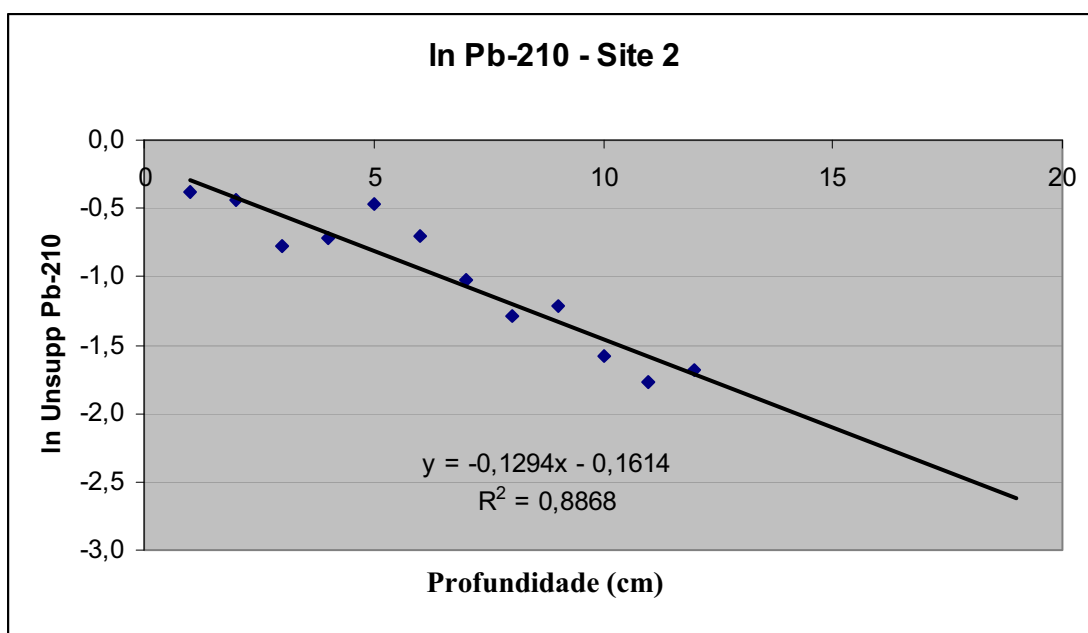


Figura 17 $\ln {}^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ X Profundidade Site 2

As novas medições realizadas de Cs-137 resultaram em gráficos e picos compatíveis com os apresentados pelos trabalhos anteriores, bem como a análise dos espectros antigos. Os seguintes diagramas apresentam as atividades de cério destes trabalhos, e as taxas de contagem (cps) das novas análises e das análises dos espectros antigos. Para o Site 2, o maior pico acontece na profundidade de 9-10 cm (amostra 7054) em todos os casos. Para o Site 1, os espectros antigos apresentam um pico maior de 7-8 cm (amostra 6395) e os novos na profundidade de 8-9 cm (amostra 6396).

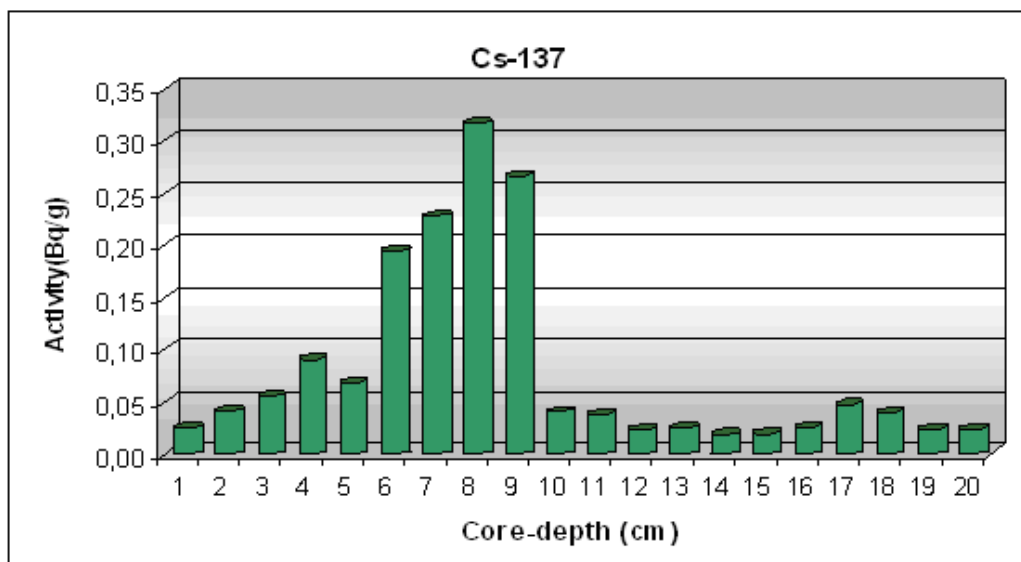


Figura 18 Cs-137 X Profundidade – Site 1 – fonte: Santos, 2007

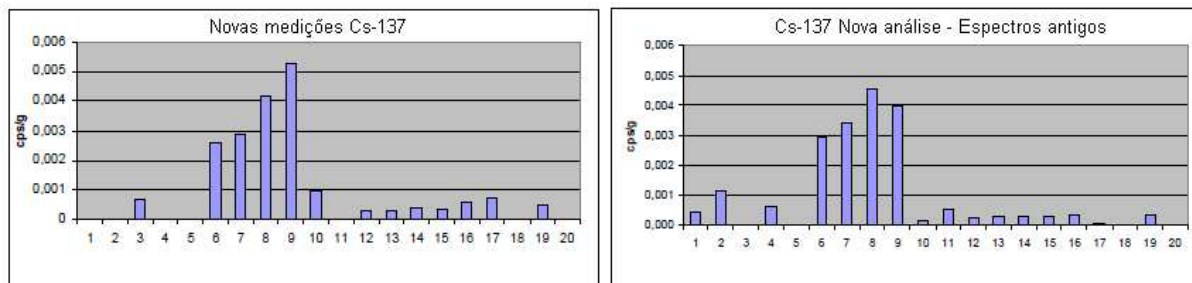


Figura 19 Cs-137 novas medições e análise dos espectros antigos – Site 1

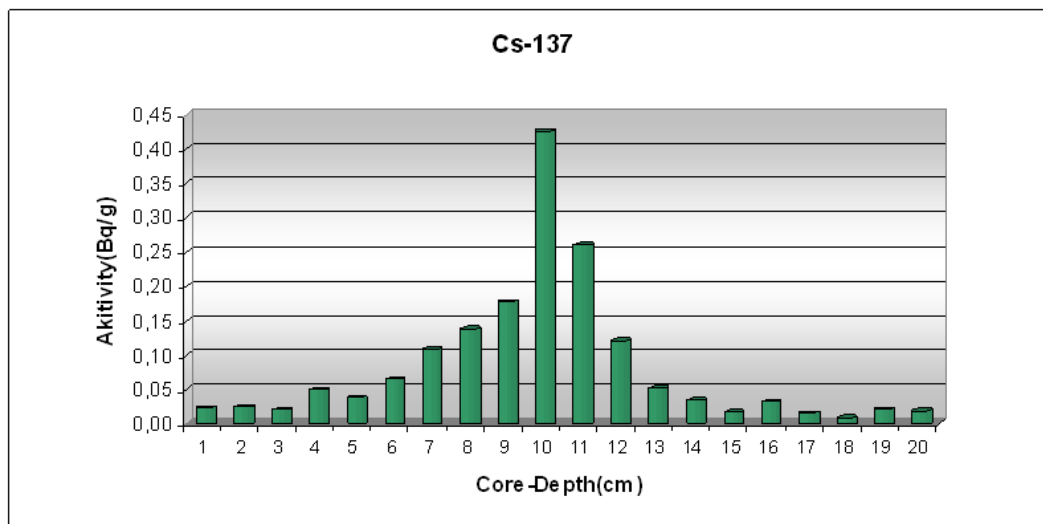


Figura 20 Cs-137 X Profundidade – Site 2 – fonte: Correa, 2007

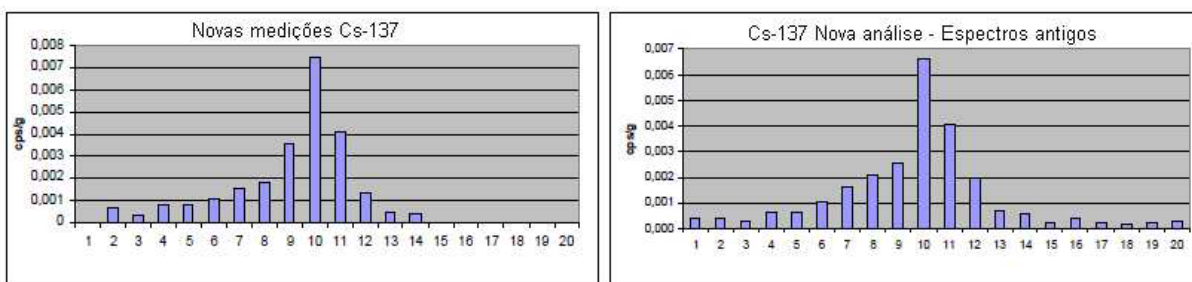


Figura 21 Cs-137 novas medições e análise dos espectros antigos – Site 2

4.2. Comparação entre as datações através do ^{210}Pb e ^{137}Cs

As datações das amostras foram plotadas com os diagramas dos picos de cério dos trabalhos antigos, pois estes não possuem lacunas. Com a datação considerando todas as amostras, o pico de cério correspondente ao acidente de Chernobyl foi datado como 1993/1996, o que está obviamente errado. Quando a primeira e as últimas amostras são descartadas, o pico fica corretamente representado nos anos de 1986/1989. A grande diferença entre os resultados mostra que muito cuidado é necessário quando aplicado o método do Pb-210, e que quando possível, um marcador (como o Cs-137) deve ser utilizado para dar base à datação.

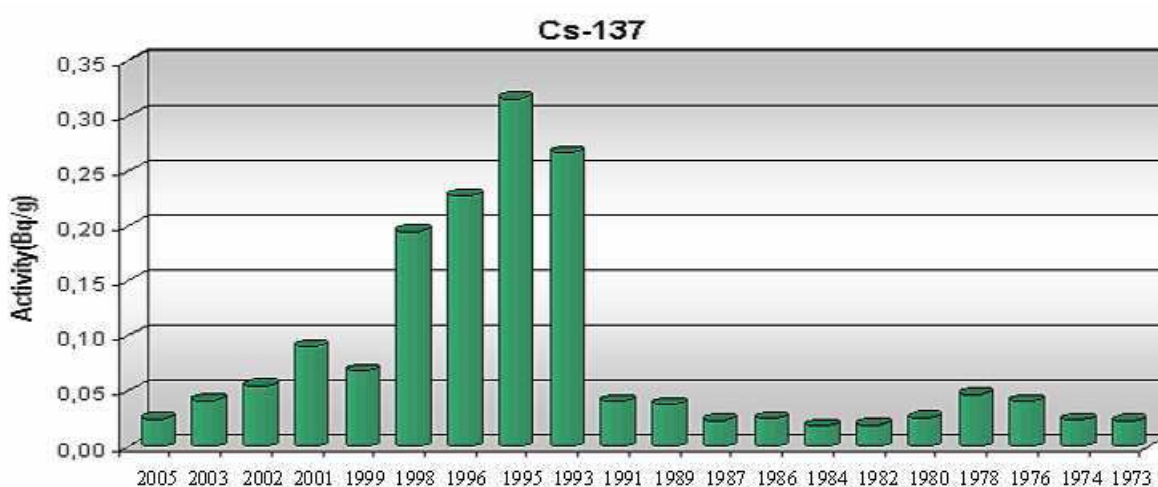


Figura 22 Cs-137 X Datação considerando-se todas as amostras

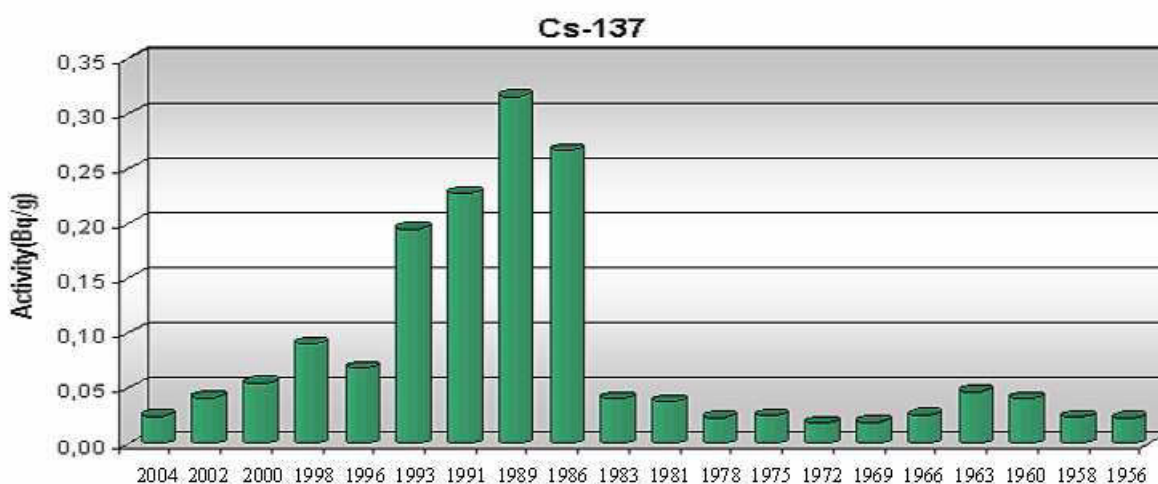


Figura 23 Cs-137 X Datação descartando-se a primeira e últimas amostras

5. CONCLUSÕES

Duas taxas médias de acumulação de massa foram encontradas para um mesmo local do Lago de Constança (região do Untersee). A taxa de acumulação de massa que considera todas as amostras ($0,21 \text{ g/cm}^2/\text{ano}$) não é compatível com a determinada pelo IGKB (de $0,11$ a $0,20 \text{ g/cm}^2/\text{ano}$). A que descarta as primeiras e últimas amostras estava de acordo ($0,14 \text{ g/cm}^2/\text{ano}$). O fato de descartar as primeiras amostras para um melhor encaixe na regressão linear é compreensível. Já o descarte das duas últimas amostras não possui uma justificativa muito clara, já que elas não pertencem às camadas mais profundas (40-44cm), mas do meio do perfil de sedimentos (16-20 cm).

As taxas de sedimentação foram calculadas usando-se os dois valores de taxa de acumulação de massa. Através destas taxas de sedimentação, o tempo de deposição de cada camada foi determinado e a datação do perfil facilmente realizada.

Os maiores picos de cézio aparecem entre as profundidades de 7 a 9 cm, e a datação que considera todas as amostras data estes picos entre os anos de 1993 e 1995. A segunda datação determina que os picos estão situados entre 1986 e 1989, o que é compatível com o ano do acidente de Chernobyl (1986).

Dos resultados obtidos, os relevantes descartam as primeiras e últimas amostras. A taxa de acumulação de massa é $0,14 \text{ g/cm}^2/\text{ano}$ e a taxa de sedimentação 4 mm/ano .

A fim de se obter resultados confiáveis, uma nova pesquisa deveria ser realizada, na qual os volumes devem ser medidos, e não estimados. É sugerida a análise de dois locais para que uma comparação pudesse ser feita (preferencialmente Zellersee e Untersee).

O trabalho analisou um perfil com muitas lacunas, o que interferiu nos resultados. Não apenas uma análise de todas as profundidades deve ser feita, como também uma análise de camadas mais profundas (além dos 20cm), para resultados mais concretos.

O detector gama de baixa energia utilizado não gerou espectros passíveis de análise. Uma blindagem reforçada ou análises em um detector maior, em conjunto com a determinação do fator de auto-absorção tornaria possível a comparação entre o Pb-210 total medido diretamente através de espectrometria gama de baixa energia e o medido através do Po-210 (espectrometria alfa). Resultados compatíveis possibilitariam análises futuras sem prévia preparação química das amostras, reduzindo custos e tempo aos pesquisadores.

O Cs-137 mostrou-se ser um significativo marcador para datações na região do Lago de Constança, e pode ser usado como uma referência para fundamentar datações através de outros métodos, como no caso do presente trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLOESCH, J. ; EVANS, R. D. . **Lead-210 Dating of Sediments compared with Accumulation Rates estimated by Natural Markers and measured with Sediment Traps.** Hydrobiologia, Dr W. Junk Publishers, n. 92, p. 579-586, 1982.

BONOTTO, D. M. ; LIMA, J. L. N. . **^{210}Pb -derived Chronology in sediment cores evidencing the anthropogenic occupation history at Corumbataí River basin, Brazil.** Environmental Geol. n. 50, p. 595-611, 2006.

BOWIE, S. H. U ; PLANT, J. A. . **Natural radioactivity in the environment. Thornton I Applied environmental geochemistry.** Academic, London, p. 481-494, 1983.

BUNSEN, R. ; KIRCHHOFF, G. . **Chemical Analysis by Observation of Spectra.** Annalen der Physik und der Chemie, Vol. 110, p. 161-189, 1860.

CORRÊA, J. I. ; FOBHAG, E. . **Analysis of Sediments of the Lake of Constance Through Radiochemical Methods,** 2007, 54 p.. Relatório de Estágio (Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina e Hochschule Mannheim.

CUTSHALL, N. H. ; LARSEN, I. L. ; OLSEN, C. R. . **Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: self-absorption corrections.** Nuclear instruments and methods, North-Holland Publishing Company, n. 206, p. 309-312, 1983.

DOMINIK, J. ; MANGINI, A. ; PROZI, F. . **Sedimentation Rate Variations and Anthropogenic Metal Fluxes into Lake Constance Sediments.** Institut Für Sedimentforschung und Institut Für Umweltphysik, Universität Heidelberg, West Germany, p.151-157.

ERTEN, H. N. ; **Radiochronology of Lake Sediments.** Pure &Appl. Chern., v. 69, n. 1, p.71- 76, 1997.

GOLDBERG E. D., **Geochronology with ^{210}Pb in radioactive dating.** Symposium on Radioactive Dating, Athens, Nov. 1962. Vienna, IAEA 121, p. 121–131, 1963.

KIEHL, E. J. . **Interpretation of soil properties.** Teaching text, ESALQ (University of Agriculture “Luiz de Queiróz”, USP-University of São Paulo, Piracicaba, 1977.

KRISHNASWAMY, S. ; LAL, D. ; MARTIN, J. M. ; MEYBEC, M. . **Geochronology of Lake Sediments.** Earth and Planetary Science Letters, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, n. 11, p. 407-414, 1971.

KUMAR, B. ; RAIL, S. P. ; NACHIAPPAN, R. P. . **Sedimentation Rate in North Indian Lakes estimated using ^{137}Cs and ^{210}Pb Dating Techniques.** CURRENT SCIENCE, v. 92, n.10, p. 1416-1420, 2007.

MACEDO, J. R. ; PIRES, L. F. ; CORRECHEL, V. . **Atenuação da Radiação Gama.** Seminário de Física Atômica II – USP, Piracicaba, Outubro 2000.

MELQUIADES, F. L. ; APPOLONI, C. R. . **Comparação de dois Métodos em Espectrometria de Raios Gama para Análise de Radioatividade de Baixo Nível.** Revista Ciências Exatas e Naturais, v. 4, n. 1, p. 19-28, Janeiro/Junho 2002.

OLDFIELD, F ; APPLEBY, P. G. . **Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments.** In: Hayworth EY and Lund JWG (Eds). *Lake Sediments and Environmental History*. Leicester University Press, p. 93-12, 1984.

OTHMANU, I. ; AL-MASRI, M. S. ; AL-RAYYES, A. H. . **Sedimentation Rates and Pollution History of the Eastern Mediterranean Sea: Syrian Coast.** *The Science of the Total Environment*, n. 248, p. 27-35, 2000.

QUINTANA, B. ; ALVAREZ-IGLESIAS, P. ; SANTAMARIA, R. ; RUBIO, B. ; PEREZARLUCEA, M. . **Low-Level Gamma Spectrometry for Pollution Assessment in San Simón Bay (Vigo, Spain).** *Journal of Physics: Conference Series*, n. 41, p.400–407, 2006.

SANCHEZ-CABEZAL, J. A. ; ANI-RAGOLTA, I. ; MASQUE, P. . **Some Considerations of the ^{210}Pb Constant Rate of Supply (CRS) Dating Model.** *American Society of Limnology and Oceanography*, n. 45(4), p. 990–995, 2000.

SANTOS, T. R. ; FOBHAG, E. . **Analysis of Sediments of the Lake of Constance Through Radiochemical Methods**, 2007, 34 p.. Relatório de Estágio (Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina e Hochschule Mannheim.

SIEWERT, C. ; **Untersuchungen zur thermischen und biologischen Stabilität der organischen Bodensubstanz.** Habilitationsschrift, Technische Universität Berlin, Institut für Ökologie Bodenkunde, 2001.

SMITH, J. N. ; WALTON, A. **Sediment Accumulation Rates and Geochronologies measured in the Saguenay Fjord using the Pb-210 Dating Method.** *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, Pergamon Press LDT, v. 44, p. 225-240, 1980.

TURNER, L. J. ; DELORME, L. D. . **Assessment of ^{210}Pb data from Canadian Lakes using the CIC And CRS Models.** *Environmental Geology* 28 (2), p. 78-87, September 1996.

VON GUNTEN, H. R. ; STURM, M. ; ERTEN, H. N. ; RÖSSLER, E. ; WEGMÜLLER, F. . **Sedimentation Rates in the Central Lake Constance Determined with ^{210}Pb and ^{137}Cs ,** *Schweiz. Z. Hydrol.*, n. 49/3, 1987.

WALLING D.E. ; HE Q., 1993: **Towards Improved Implementation of ^{137}Cs Profiles in Lake Sediments.** McManus J. and Duck R.W., eds, *Geomorphology and Sedimentology of Lakes and Reservoirs*, J. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK, p. 31-53, 1993.

WALLING, D. E. ; HE, Q. ; QUINE, T. A. .**Use of Fallout Radionuclide Measurements in Sediment Budget Investigations.** *Geomorphologie : Relief, Processus, Environnement*, v. 2, n. 3, p. 17-27, 1996.

ZABORSKA, A. ; CARROLL, J. ; PAPUCCI, C. ; PEMPKOWIAK, J. . **Intercomparison of Alpha and Gamma Spectrometry Techniques Used in ^{210}Pb Geochronology.** *Journal of Environmental Radioactivity*, n. 93, p. 38-50, 2007.