

D. C. Lauria¹ & J. M. Godoy^{1,2}

Resumo - É investigada a origem e discutido o comportamento dos isótopos radioativos de rádio, Ra-228 e Ra-226, em águas subterrâneas da região de Buena, no norte do estado do Rio de Janeiro. Com o objetivo de identificar a origem das elevadas concentrações foram analisadas águas dos afloramentos e de poços circunvizinhos aos afloramentos. Métodos radioquímicos, espectrométricos (ICP-MS) e convencionais foram utilizados para as determinações de Ra-226 e Ra-228, dos cátions maiores, elementos das terras raras leves (ETRLs), Th e U e dos ânions maiores, respectivamente. A boa correlação entre os valores das concentrações dos isótopos de rádio e dos elementos das terras raras leves (La-Sm), é indício de que a origem das elevadas concentrações de Ra seja a lixiviação da monazita—induzida pela alta salinidade (14‰) e baixo pH (3,7) da água. A competição entre os íons pelos sítios de troca no aquífero favoreceria a permanência dos íons na forma iônica em solução.

Palavras-chave - Radioatividade, Transporte

INTRODUÇÃO

Os principais isótopos de rádio, Ra-226 e Ra-228, são gerados nas séries radioativas naturais do urânio e do tório. O Ra-226 é um emissor alfa de meia-vida relativamente longa (1602 anos), formado a partir do decaimento radioativo seqüencial de cinco isótopos radioativos: U-238→Th-234→Pa-234→U-234→Th-230→Ra-226. O Ra-228 é um emissor beta, meia-vida 5,75 anos, formado diretamente a partir do decaimento do Th-232. Como metal alcalino terroso, o rádio tem características químicas análogas ao cálcio, quando incorporado concentra-se nos ossos. Uma vez incorporado aos tecidos

¹ Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Caixa Postal 37750, Barra da Tijuca, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, CEP 22642-970, telefone:(x21)4422664, fax:(x21)4422699, dejanira@ird.gov.br

² Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, CEP 22453-900

ósseos, pode desintegrar-se liberando partículas ionizantes (as partículas alfas particularmente têm alto poder de ionização), as quais interagindo com as células podem desencadear processos carcinogênicos (Milvy e Cothorn, 1989). Por ser potencialmente danoso para a saúde humana e por sua mobilidade no ambiente, os isótopos de Ra são considerados radionuclídeos críticos para o monitoramento de instalações radioativas, que visa a avaliação do impacto ambiental causado pelas atividades nestas instalações.

Nas cercanias da vila de Buena — situada no norte do estado do Rio de Janeiro, numa região rica em monazita — opera uma unidade de processamento físico de areia monazítica, que visa a separação das quatro frações de minerais pesados que a compõem: Ilmenita, Zirconita, Rutilo e Monazita (a monazita é um mineral composto basicamente de fosfato de elementos das terras raras leves, La-Sm, contendo cerca de 7% de ThO e de 0,3% de U₃O₈). A área onde está situada a usina de processamento é cortada por uma lagoa salobra, denominada brejo Buena, cujas águas são utilizadas no processo de separação física dos minerais (figura 1). Nas águas desta lagoa foram encontradas altas concentrações de Ra-226 e Ra-228, levantando a suspeita de que atividades ligadas à Usina fossem responsáveis pela contaminação. No entanto, as investigações da origem da contaminação levaram a localização de afloramentos de água subterrânea, a cerca de 5 km a montante da Usina, contendo elevadas concentrações dos isótopos de rádio (figura 1) (Lauria, 1999).

As concentrações naturais de rádio em águas subterrâneas podem variar numa faixa de valores ampla (entre 0,01 e 38 ²Bq/L) (Gascoyne, 1989), dependendo de fatores tais como: tipo de rocha do aquífero, condições físico-químicas do meio e tempo de contato. Assim, águas que circulam em rochas com maiores teores de U e Th, como as graníticas, tendem a ter maiores concentrações dos isótopos do que aquelas que circulam em aquíferos com rochas pobres em U e Th, como as carbonatíticas (Michel, 1990). A salinidade da água influencia no comportamento de Ra; assim, valores elevados têm sido encontrados em águas que apresentam concentrações salinas elevadas (Kraemer e Reid, 1984; Langmuir, 1985). As concentrações elevadas, encontradas em águas salinas de alguns aquíferos costeiros, têm sido imputadas à lixiviação de rádio, causada pela interação da água do mar com a rocha aquífera (Moore e Shaw, 1998). Um outro parâmetro que parece influenciar no comportamento de Ra é o pH; em estudo da relação entre o pH e a lixiviação de Ra de minérios, foi observado o aumento da lixiviação em pHs menores que 4 (Benes, 1984).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar físico-quimicamente as águas

subterrâneas, visando identificar a procedência dos rádios presentes nestas águas e levantar informações sobre o comportamento dos radionuclídeos em tais ambientes costeiros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas as águas dos 4 afloramentos de água subterrânea encontrados na cabeceira do brejo; concomitantemente, foram coletadas águas dos três poços localizados nas redondezas dos afloramentos. Os locais de amostragem foram referenciados geograficamente por um sistema de navegação por satélite, GPS, marca Garmin, modelo 45 XL (figura 2).

Os principais parâmetros físico-químicos: pH, Eh, temperatura e a condutividade, foram determinados no local de amostragem. Então, aproximadamente 3 litros de amostra eram coletados e encaminhados, o mais rápido possível, para um laboratório existente na vila de Buena, onde a amostra era dividida e preparada para as diversas determinações. A alcalinidade era, então, determinada por dosagem com H_2SO_4 .

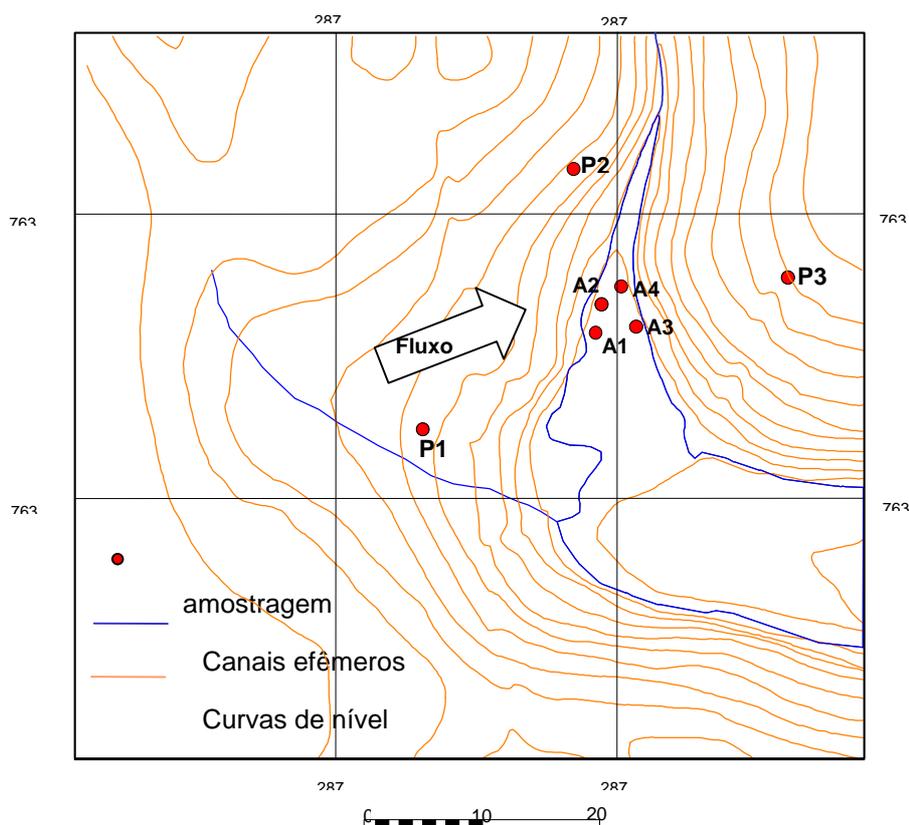


Figura 2. Locais de amostragem dos afloramentos (A) e dos poços (P), na cabeceira do brejo Buena.

²Bequerel (Bq): unidade padrão de atividade, equivale a uma desintegração do radionuclídeo por segundo.

Para as determinações dos isótopos de Ra e metais, 2 litros das amostras eram filtradas em membrana millipore (0,45 μ) e eram em seguida acidificadas com ácido nítrico supra puro (0,2%). A determinação das concentrações em atividade de Ra-226 e Ra-228 foi realizada por contagem alfa e beta total, num contador proporcional de pequena área, após concentração e purificação por co-precipitação com o Ba(Ra)SO₄ (Godoy,1990). O Th, o U, os elementos das terras raras leves (La-Sm) e os íons maiores Ca, Mg, Na, K, Mn, Al e Fe foram determinados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (marca Perkin Elmer-Sciex, modelo Elan 5000) pelo método de TotalQuant®.

Cerca de 0,5 L da amostra era filtrada em membrana millipore 0,45 μ seguindo-se a determinação de cloreto (por argentometria), de sulfato (por turbidimetria) e de fluoreto (por eletrodo seletivo) (Standard Methods, 1975). Aproximadamente 0,25 L da amostra eram filtradas em filtro de fibra de vidro, armazenadas em frasco de vidro escuro e congeladas até o dia da análise. Após o descongelamento até a temperatura ambiente eram analisados o nitrato (por espectrofotometria-redução em coluna de cádmio (Carmouze,1994)) e o fosfato (por espectrofotometria-redução por ácido ascórbico (Zenaro,1989)).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises das águas são apresentados nas tabelas 1. Apenas na amostra do Poço 3 o valor da alcalinidade foi mensurável, 14 mg/L, nas demais amostras os valores das concentrações foram inferiores à 2 mg/L. Em nenhuma das amostras a concentração de fosfato pode ser mensurada, todos os valores eram menores do que a concentração mínima detectável, 0,03 mg/L. Em todas as amostras o potencial de oxirredução tinha valores positivos (415 a 582 mV), indicando que o meio era oxidante.

As águas possuem duas características peculiares: a alta salinidade (~14‰) e o baixo pH (3,7). É provável que a elevada salinidade, encontradas a cerca de 6 km da praia, deva-se à inserção da cunha salina e o baixo pH seja decorrente da presença de matéria orgânica (turfa). No entanto, estas suspeitas devem ser investigadas.

Dois efeitos, induzidos pela salinidade, podem colaborar para o aumento da concentração na fase aquosa: a força iônica alta propicia o aumento da solubilidade dos sais e a elevada concentração de íons na solução resulta numa maior competição pelos sítios de trocas presentes na fase sólida. Por outro lado, o baixo pH pode aumentar a dissolução de minerais proporcionando a liberação dos metais. Portanto, a elevada salinidade e o baixo pH, conjugados, podem ser os responsáveis pela lixiviação do mineral.

Como normalmente os dados ambientais tendem a distribuição de freqüência do tipo

log-normal (Wayne, 1990), os dados foram transformados em seus logaritmos para que fossem estatisticamente analisados. Tanto as análises de correlação quanto a análise de aglomerados foram realizadas utilizando-se o pacote estatístico, Statistical Package for Social Science (SPSS). O teste de correlação, pelo método de Pearson, mostrou a forte correlação dos elementos das terras raras leves com isótopos de Ra e com Th (tabela 2). As concentrações de Ra-226, Ra-228 e Th estão positivamente correlacionadas com as concentrações do íon H^+ . Embora as concentrações de Ra-228 e U tenham boas correlações com a condutividade, as concentrações de Ra-226 não estão fortemente correlacionadas ($r=0,717$).

Tabela 1. Concentração de metais e íons maiores e valor do pH e condutividade em água subterrânea na cabeceira do brejo Buena.

LOCAL	La µg/L	Ce µg/L	Pr µg/L	Nd µg/L	Sm µg/L	Th µg/L	U µg/L	Ra226 Bq/L
A1	51,61	115,40	15,25	59,03	11,48	0,22	3,72	0,43
A2	52,33	118,60	16,23	67,66	12,36	0,15	2,79	0,49
A3	52,65	118,50	15,09	62,48	10,36	0,09	2,44	0,52
A4	45,70	101,60	13,00	52,73	9,72	0,22	1,79	0,53
Poço 1	30,74	66,49	8,20	29,36	5,26	0,05	0,73	0,58
Poço 2	8,67	14,75	1,72	7,07	1,13	0,05	<0,01	0,56
Poço 3	0,12	0,27	0,03	0,41	0,16	<0,04	0,07	0,17
LOCAL	Ra228 Bq/L	Na mg/L	Mg mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Ba mg/L	Cl mg/L	F mg/L
A1	1,81	564	64,18	22,5	10,8	0,12	962	0,23
A2	1,68	229	71,36	23,5	12,7	0,12	327	0,11
A3	2,18	240	71,19	23,2	13,3	0,12	416	0,11
A4	2,50	400	74,65	25,0	13,0	0,12	655	0,10
Poço 1	3,17	528	60,50	19,2	11,6	0,10	744	-
Poço 2	1,83	456	33,91	27,7	15,9	0,11	466	0,90
Poço 3	0,38	501	39,43	23,8	9,6	0,08	337	0,40
LOCAL	Nitrato mg/L	Sulfato mg/L	Al mg/L	Si mg/L	Mn mg/L	Fe mg/L	pH	Cond. MS
A1	3,14	78,26	4,76	2,25	0,06	0,26	3,70	4,01
A2	1,09	20,43	5,47	2,38	0,08	0,24	3,70	4,37
A3	0,79	32,95	5,28	2,48	0,09	0,38	3,74	4,53
A4	2,17	7,13	4,85	2,47	0,08	0,23	3,80	4,16
Poço 1	5,99	6,26	3,16	1,92	0,06	0,31	3,78	4,11
Poço 2	4,26	7,65	0,26	0,50	0,04	0,10	4,66	2,24
Poço 3	7,06	5,47	0,06	1,55	0,03	0,13	6,79	1,70

As relações existentes entre as concentrações dos rádios e dos elementos das terras raras leves são indícios de que a origem das altas concentrações de Ra nas águas subterrâneas pode ser a lixiviação de monazita. Enquanto as correlações positivas com a concentração de H⁺ e com condutividade dão indícios da importância destes dois parâmetros na solução lixiviante.

Tabela 2. Correlação entre os radionuclídeos e elementos estáveis em água de superfície.

Radionuclídeo	Coefficiente de correlação nível de significância >95%.
Ra-226	Ce (0,879); La (0,898); Nd(0,830); Pr(0,873); Sm(0,770); H ⁺ (0,900); Ra-228 (0,967).
Ra-228	Ce (0,903); La (0,913); Nd(0,861), Pr(0,897); Sm (0,816); H ⁺ (0,926); Ra-226 (0,967); Condutividade (0,800).
U	Nd(0,757); Sm (0,820); condutividade (0,868).
Th	Ce(0,835); La(0,826); Pr(0,840); Nd (0,861); Sm(0,879); condutividade (0,784); H ⁺ (0,803).

Para verificar as similaridades entre as águas, os dados foram analisados pelo método de análise de aglomerados, “cluster analysis” (Massart, 1983). O resultado da análise é apresentado no dendograma (figura 3). Pode-se observar a formação de dois grupos: o grupo dos afloramentos (A2 e A3, A1 e A4) e do poço 1, que têm características similares e o grupo das águas dos Poços 2 e 3 que têm alguma similaridade entre si, mas são diferentes das águas do primeiro grupo. Portanto, observando-se a figura 2, a direção do fluxo da água com altas concentração de Ra é do Poço 1 para os afloramentos. Nas águas dos poços 2 e 3 outras influências se fariam presentes.

Os resultados da especiação química, utilizando-se o programa PHREEQC (Parkhurst, 1995), mostraram que em todas as amostras a espécie predominante do Ba (Ra) é a espécie iônica (Ra²⁺) e a do tório é a hidrolizada (Th(OH)₂²⁺). Os elementos da terras raras leves nos afloramentos e no poço 1 estão predominantemente na forma de íon livre (La³⁺ e Ce³⁺) e o urânio sobre a forma do íon uranila(UO₂²⁺). No Poço 3, que tem o pH mais elevado (6,7), os ETRLs além da espécie iônica livre (~70%), podem estar associados á carbonato formando complexos catiônicos. O urânio, nesta água, pode formar complexo com carbonato (neutro 66%) ou aniônico (~35%). Portanto, como íons livres os íons poderiam ser adsorvidos nas paredes do aquífero; no entanto, como sugerido por Langmuir

(1985), a alta concentração de íons nestas águas, competindo pelos sítios de troca, influenciariam para a permanência dos metais em solução.

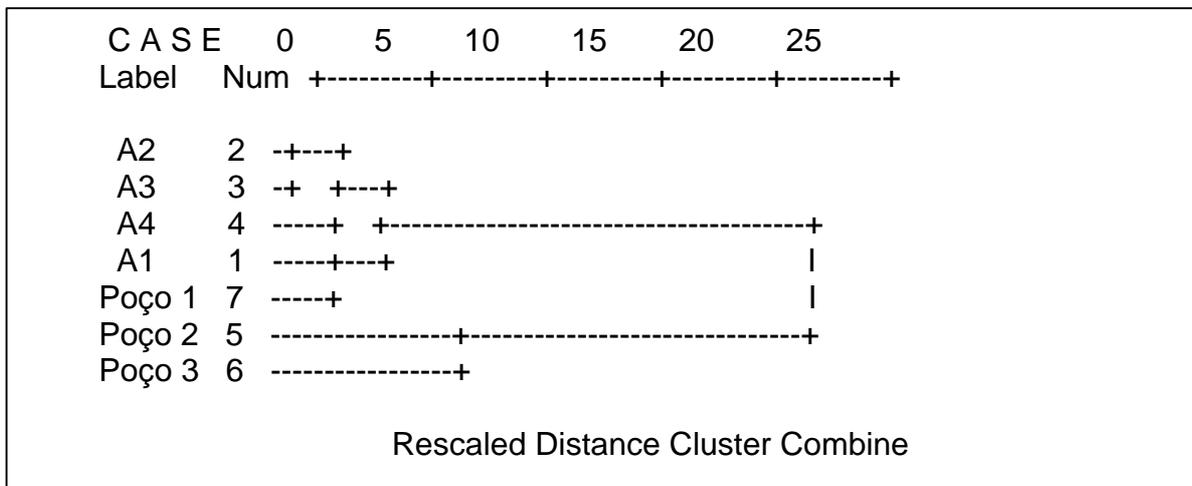


Figura 3. Dendrograma mostrando a classificação dos afloramentos e dos poços.

Através de medida de pH em águas de uma lagoa paralela ao “brejo Buena” — o “brejo Largo”, no local de coordenadas geográficas: S21°.22.499’ e W41°.02 .764’, figura.1, ponto A — foi localizado indícios de afloramentos da água subterrânea com elevada concentração de Ra: pH=3,7 e Ra-226=0,63 Bq/L e Ra-228=1,40 Bq/L. Mostrando que o afloramento destas águas devem ocorrer em outras áreas da região.

CONCLUSÃO

Águas subterrâneas em Buena têm elevada salinidade e baixo pH. As relações encontradas entre as concentrações de Ra e ETRLs sugerem a lixiviação da monazita como origem dos radionuclídeos. Os fatores responsáveis pela lixiviação seriam a alta salinidade aliada ao baixo pH. Nestas águas a forma química preponderante de rádio é a de íon livre, os quais seriam mantidos em solução pela elevada concentração de íons na água. Como as águas afloram em outros locais da região, sugere-se a realização de estudos visando a delimitação do aquífero, assim como sugere-se investigar as causas do baixo pH e da alta salinidade naquelas águas.

REFERÊNCIAS

Benes P., 1984, “Migration of Radium in the Terrestrial Hydrosphere”, The Behaviour of Radium in Waterways and Aquifers, IAEA-TECDOC-301, Vienna, 119:173.

- Carmouze J.P., 1994, *O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: Fundamentos Teóricos, Métodos de estudo e Análises químicas*, Editora Edgard Blücher, FAPESP.
- Godoy J.M., 1990, "Methods for Measuring Radium Isotopes: Gross Alpha and Beta Counting", Technical Reports Series No.310, International Environmental Behaviour of Radium, Vol.1, IAEA, Vienna, 205-221.
- Langmuir D., 1985, "The Thermodynamic Properties of Radium", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.49, 1593:1601.
- Lauria D.C., 1999, "Transporte de Radionuclídeos e Elementos das Terras Raras Leves no Sistema Lagunar de Buena, R.J.", Tese de doutorado, Departamento de química, PUC/RJ, março de 1999, 133p.
- Kraemer T. F. e Reid D.F., 1984, "The Occurrence and Behaviour of Radium in Saline Formation Water of the U.S. Gulf Coast Region", *Isotope Geoscience*, 2, 153:174.
- Massart D.L., 1983, *The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 237p.
- Michel J., 1990, "Relationship of radium and radon with geological formations". *Radon, radium and uranium in drinking water*. Chelsea, MI (United States), Lewis Publishers, 286 p., 83-95.
- Milvy P., Cothorn C.R., 1989, "Naturally occurring radionuclides in drinking water: an exercise in risk benefit analysis", *Environmental Geochemistry and Health*, v. 11(2), 63-72.
- Moore W.S. e Shaw T.J., 1998. "Chemical Signals from Submarine Fluid Advection onto the Continental Shelf", *Journal of Geophysical Research*, Vol.103, No.C10, Setember, 21543:21552.
- Parkhurst D.L., 1995, *PHREEQC: A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations*, U.S. Geological Survey. Lakewood, Colorado .
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 14th edition, American Public Health Association, Washington, 1975.
- Wayne R. O., 1990, " A Physical Explanation of the Lognormality of Pollutant Concentrations, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 40, 1378-1383.
- Zenaro R., 1989, "Contribuição ao estudo da migração de urânio e alguns elementos traço em solução na mina de urânio de Poços de Caldas". Tese de Mestrado, PUC/RJ, 1989. 132p.

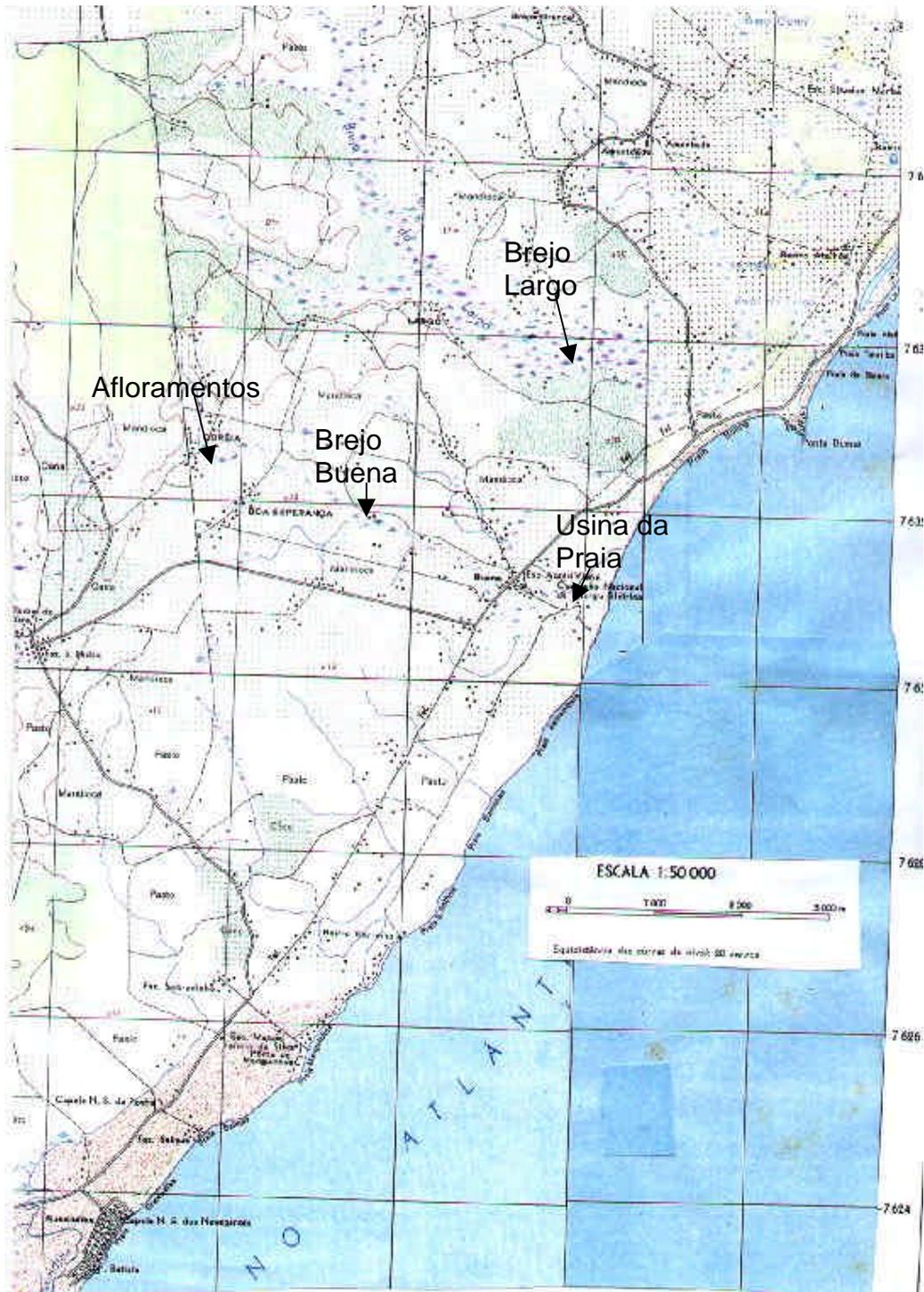


Figura 1. Mapa geográfico da região de estudo