

# AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO ENTRE O $^{238}\text{U}$ E $^{226}\text{Ra}$ E A RELAÇÃO $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ NO CAPEAMENTO (SOLO) DE JAZIDAS FOSFÁTICAS EM PERNAMBUCO.

Romilton dos Santos Amaral\* e Barbara Paci Mazzilli\*\*

\*Departamento de Energia Nuclear da UFPE  
Av. Prof<sup>o</sup> Luiz Freire, 1000  
50740-540, Recife, PE

\*\*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / CNEN-SP  
Travessa R, 400  
Cidade Universitária - USP  
05508-900, São Paulo, SP

## RESUMO

A região fosfática situada na costa norte de Pernambuco apresenta anomalias de urânio no subsolo, com concentração média de 150 ppm. Os teores de  $^{232}\text{Th}$  neste minério, por outro lado, situam-se na faixa de 10 a 15% daqueles encontrados para o  $^{238}\text{U}$ . A determinação de teores de radionuclídeos, tanto a nível do minério propriamente dito quanto do solo que recobre as jazidas, vem sendo efetuada pelo Laboratório de Radioatividade Ambiental do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. Os resultados obtidos mostram que os teores de  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$  no solo que recobre as jazidas variam de 7,4 a 136 Bq/kg de solo seco e de 14,2 a 240 Bq/kg de solo seco, respectivamente. Os valores calculados para a relação  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ , por outro lado, situam-se na faixa de 0,56 a 2,55. Estudos complementares foram desenvolvidos com o objetivo de determinar o teor de  $^{228}\text{Ra}$ , nuclídeo pertencente à série do  $^{232}\text{Th}$ , no solo da região das jazidas. Os resultados obtidos mostram a presença de  $^{228}\text{Ra}$  no solo em concentrações variando entre 22,4 e 113,0 Bq/kg de solo seco. O confronto desses valores com aqueles obtidos para o  $^{226}\text{Ra}$  indicou valores de relação  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  situados numa faixa que vai desde 0,44 até 10,06, apesar do baixo teor de  $^{232}\text{Th}$  em relação ao  $^{238}\text{U}$  presente no minério. Isto deixa patente a necessidade da continuação deste trabalho visando obter dados que permitam determinar a dose resultante da ingestão de  $^{228}\text{Ra}$  incorporado aos alimentos produzidos nestes solos, ou presente nas águas subterrâneas da região.

## I. INTRODUÇÃO

O  $^{226}\text{Ra}$ , descendente do  $^{238}\text{U}$ , ocorre como constituinte traço nos minerais de rochas graníticas, metamórficas e depósitos sedimentares em mineralizações fosfáticas. A fonte de urânio em rochas fosfáticas é considerada como redeposição de urânio dissolvido em águas de antigos oceanos dos quais o fosfato foi derivado. A disponibilidade de  $^{226}\text{Ra}$  nos solos é devida à geoquímica do urânio, que pode ser adsorvido nas argilas, reduzido pelo ferro ou matéria orgânica, ou arrastado pela precipitação do ferro[1].

Os processos de liberação e sorção (absorção e adsorção) de rádio no solo também são influenciados por cátions no sistema solo-solução. Cátions, tais como cálcio, são mantidos nas superfícies de colóides, argilas e matéria orgânica negativamente carregados como íons trocáveis nos solos. Eles podem evidentemente ser substituídos por cátions da solução do solo[2,3].

Segundo a literatura[4], existem alguns processos que podem favorecer o desequilíbrio entre o  $^{238}\text{U}$  e o  $^{226}\text{Ra}$ , acredita-se serem provocados principalmente pela mobilidade

do  $^{234}\text{U}$ , a qual pode ser influenciada pela transferência direta do átomo através da interface sólido/líquido devido ao recuo alfa; pelo aumento da fraqueza da solução resultante do deslocamento devido ao recuo com a quebra da ligação química; e/ou pela oxidação do  $\text{U}^{4+}$  para  $\text{U}^{6+}$  que pode ser resultado do próprio processo de decaimento ou relacionado à diferença do potencial de oxidação entre o local de origem e o novo local; ou ainda, os descendentes tornam-se vulneráveis a subsequente processo de lixiviação, que pode ser devido ao forte efeito de deslocamento provocado pela seqüência de decaimentos no caso do recuo alfa ou no caso de decaimento beta (ruptura suave).

O principal questionamento é se o recuo alfa provoca ou não o deslocamento do descendente para fora do sólido, isto é, diretamente para a água; ou se o efeito do decaimento torna o descendente vulnerável a subsequente processo de lixiviação. Isto pode ser devido ao severo deslocamento devido ao decaimento no caso do recuo alfa ou no caso do decaimento beta, uma pequena ruptura. A oxidação dos descendentes do urânio pode simplesmente ser resultado das diferenças no

potencial de oxidação no local original do cristal do  $^{238}\text{U}$  e o ambiente hospedeiro do  $^{234}\text{U}$  após o deslocamento.

Trabalhos realizados por Saad[5] e CNEN/DNPM[6], na região urano-fosfática pernambucana, mostraram que a camada de maior concentração de urânio encontra-se a uma profundidade média de 6 metros, apresentando uma concentração média de 150 ppm de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , estando entre as mais altas já encontradas neste tipo de minério[5]. A região apresenta várias formações sobrepostas à camada mineralizada, sendo que em alguns pontos estas camadas sofreram erosão deixando o fosfato praticamente exposto.

Amaral e Dantas[7] analisaram o desequilíbrio entre o  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$  para determinação radiométrica do urânio no minério de fosfato do nordeste brasileiro; para tanto investigaram a relação  $^{226}\text{Ra}/^{235}\text{U}$  no fotopico gama de 186 keV e os fotopicos do  $^{234}\text{Th}$  para comparar com a determinação do urânio via  $^{226}\text{Ra}/^{235}\text{U}$ . Eles concluíram que: a) as análises podem ser feitas por intermédio do fotopico de 186 keV com uma precisão de 2%; b) o desequilíbrio radioativo foi determinado com um erro de 10%; e, c) o desequilíbrio entre o  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$  no minério é inferior a 5%, usando um detector de alta resolução para radiação gama. Por outro lado, este trabalho tem como objetivos avaliar as concentrações de  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e o estado de equilíbrio entre o  $^{238}\text{U}$  e o  $^{226}\text{Ra}$  e a relação  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ , porque no minério estas relações são praticamente constantes tendo em vista que a concentração de  $^{232}\text{Th}$  encontra-se em torno de 10% em relação à de  $^{238}\text{U}$ [8]. Por isso, a relação  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  poderá auxiliar na identificação dos locais onde houve remoção de material fosfático, porque geralmente no solo (capeamento), as concentrações de  $^{228}\text{Ra}$  e de  $^{226}\text{Ra}$  estão próximas, ou seja, uma grande variação na relação pode identificar alteração no ambiente.

Devido a esses fatos, juntamente com o uso da terra para agricultura, tornou-se necessário verificar as referidas concentrações e relações, principalmente,  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  do ponto de vista da radioproteção, pois foram feitos trabalhos para determinar os níveis de  $^{226}\text{Ra}$  em gêneros alimentícios e sua contribuição na dose total[9]; entretanto não foram feitos levantamentos dos níveis de  $^{228}\text{Ra}$ .

## II. METODOLOGIA

Selecionaram-se os pontos de coleta de modo que os mesmos estivessem situados em áreas onde existiam cultivos. As amostras de solo foram coletadas com trado manual em diferentes profundidades, de forma a verificar uma possível variação nas concentrações dos radionuclídeos de interesse e observar variações nos diferentes pontos de coletas. A profundidade total de amostragem foi de 120 cm, dividida em três segmentos que variaram de 0 a 40 cm (A), 41 a 80 cm (B) e de 81 a 120 cm (C). Estas amostras foram secas ao ar livre por cerca de 72 horas, reduzida a uma granulometria inferior a 0,297 mm. Tomaram-se 10g de solo, calcinou-se a 500 °C por 4 h para eliminar resíduos orgânicos e em seguida dissolvido com HF e  $\text{HNO}_3$  concentrados. A solução foi usada para determinação de  $^{238}\text{U}$  (corresponde a 99,29% do urânio total) por fluorimetria[9]. O  $^{226}\text{Ra}$  foi determinado pela técnica de

emanação de  $^{222}\text{Rn}$  e o  $^{228}\text{Ra}$  foi determinado por meio do  $^{228}\text{Ac}$  com um cintilador plástico. Os limites de detecção das técnicas foram de 0,1 ng de urânio por grama de solo, 0,01 pCi de  $^{226}\text{Ra}$  por grama de solo e 1 pCi de  $^{228}\text{Ra}$  por grama de solo, respectivamente.

Os pontos de coleta das amostras estão distribuídos entre os municípios de Paulista, Abreu e Lima e Cruz de Rebouças, e estão localizados no mapa da Figura 1.

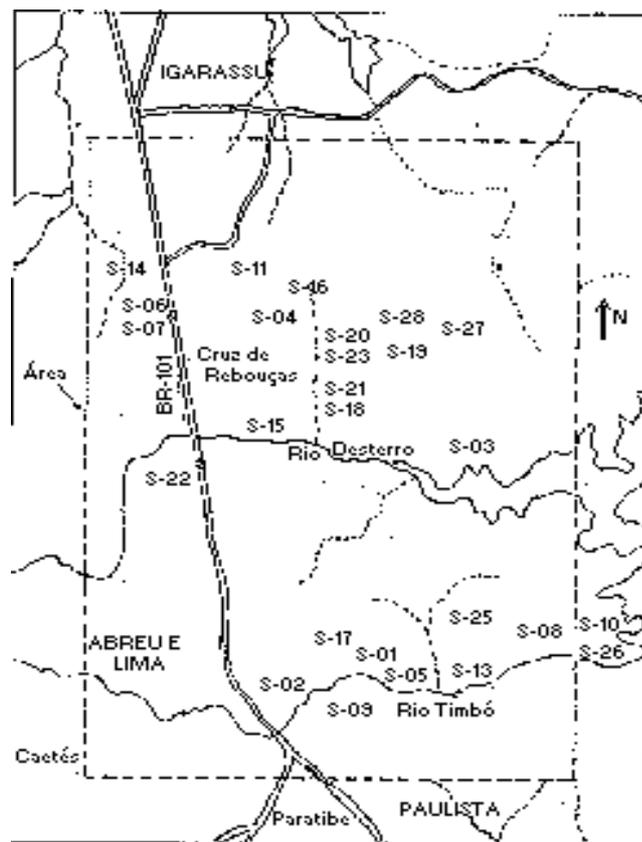


Figura 1. Pontos de coleta.

## III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se os valores da concentração de urânio,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  em três profundidades de solo.

Em estudos usando análise por ativação neutrônica neste tipo de minério, os valores de U/Th apresentados por Delgado[10] fornecem uma relação U/Th na faixa de 1,64 a 13,65 com uma média de 7,10; entretanto a relação de atividade  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  no solo (capeamento) encontrada por este trabalho, está na faixa de 0,44 a 10,06.

Para verificar o comportamento do urânio e rádio nos solos até a profundidade de 80 cm, foram feitas algumas correlações. A correlação entre  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$  no solo (Figuras 2 e 3), mostrou um coeficiente (r) de 0,81 e 0,84, respectivamente, indicando um razoável equilíbrio entre eles; por outro lado não houve correlação entre  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ . Também, encontrou-se nesse trabalho, um

Tabela 1. Concentração de urânio,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  no solo.

SOLO <sup>(a)</sup>	CONCENTRAÇÃO (Bq/kg de solo seco)			RELAÇÃO	
	$^{238}\text{U}^{(4)}$	$^{226}\text{Ra}^{(4)}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$
S-01/04	55,2±7,4	81,3±4,6	70,9±8,2	1,51±0,22	1,17±0,15
S-01/48	69,0±8,1	108±9	83,5±6,2	1,57±0,22	1,29±0,14
S-01/812	(b)	(b)±	(b)	-	-
S-02/04	75,8±11,8	107±14	54,2±7,1	1,41±0,28	1,94±0,37
S-02/48	88±10	123±10	77,4±7,2	1,39±0,19	1,59±0,20
S-02/812	101±8	148±7	81±9	1,47±0,14	1,83±0,22
S-03/04	61±13	47,2±6,8	61,9±5,1	0,77±0,20	0,76±0,13
S-03/48	54,1±8	99±10	63,4±6,4	1,83±0,33	1,56±0,22
S-03/812	43,8±4,3	80±10	70,6±3,0	1,83±0,29	1,13±0,15
S-04/04	73,3±7,4	40,9±4,6	92±6	0,56±0,11	0,44±0,06
S-04/48	68,4±7,2	43,1±4,8	81±18	0,63±0,09	0,53±0,13
S-05/04	33,5±2,0	40,7±6,9	40,3±5,6	1,22±0,22	1,01±0,22
S-05/48	40,8±3,8	68,8±5,8	50,8±3,9	1,69±0,21	1,35±0,15
S-05/812	27,1±4,4	67,1±5,9	54,9±4,4	2,48±0,46	1,22±0,15
S-06/04	91,5±7,8	172±17	38,4±1,5	1,88±0,25	4,48±0,47
S-06/48	95,9±5,4	200±20	44±6	2,09±0,24	4,55±0,77
S-06/812	96,9±9,8	200±2	51±5	2,06±0,21	3,91±0,39
S-07/04	88,6±9,8	94±10	68,5±9,4	1,06±0,16	1,37±0,24
S-07/48	90,5±3,4	99±11	66,1±8	1,09±0,04	1,50±0,25
S-07/812	90,5±8,4	108±7	61,5±8	1,19±0,14	1,76±0,26
S-08/04	26,1±1,0	34,0±3,6	27,4±0,8	1,30±0,15	1,24±0,14
S-08/48	28,1±1,0	20,8±1,9	33,5±2	0,74±0,07	0,62±0,07
S-08/812	22,1±1,5	38,8±3,7	37,5±3,9	1,76±0,21	1,04±0,15
S-09/04	27,1±1,9	49,3±3,8	39,2±5,4	1,82±0,19	1,26±0,20
S-09/48	31,6±1,0	46,2±8,2	38±5	1,46±0,26	1,22±0,27
S-10/04	52,3±4,9	108±13	61±7	2,07±0,31	1,77±0,29
S-10/48	53,7±9,3	92±12	78±12	1,71±0,37	1,17±0,24
S-11/04	54,2±5,4	109±28	85±12	2,01±0,55	1,28±0,38
S-11/48	47,8±5,6	92,9±5,8	113±8	1,94±0,26	0,82±0,08
S-11/812	49,8±4,9	95±11	101±2	1,91±0,29	0,94±0,11
S-13/04	40,4±2,5	50,2±8,0	50±9	1,24±0,21	1,01±0,16
S-14/04A	18,7±3,1	36,0±3,1	22,4±3,6	1,93±0,36	1,61±0,29
S-14/04B	28,6±3,4	29±1	20,6±4,3	1,01±0,13	1,45±0,30
S-14/48B	27,6±3,5	26±2	10±3	0,94±0,14	2,60±0,81
S-15/04	148±17	207±9	76±16	1,40±0,17	2,71±0,59
S-15/48	136±18	240±11	81,0±3,0	1,77±0,25	2,96±0,17
S-16/04	65,1±7,4	58±5	45,9±1,7	0,89±0,13	1,26±0,12
S-16/48	88,7±4,9	84±18	81,9±12,3	0,95±0,21	1,03±0,27
S-17/04	68,0±1,5	53±2	48,7±3,5	0,78±0,03	1,09±0,09
S-17/48	79,9±7,9	63±3	67,8±7,6	0,79±0,09	0,93±0,11
S-18/04	41,4±0,9	78±4	-	1,88±0,10	-
S-19/04	28,6±3,9	30,1±3,3	45,8±7,3	1,05±0,18	0,66±0,13
S-20/04	61,6±5,4	148±7	36,1±2,5	2,40±0,24	4,10±0,44
S-20/48	60,1±6,9	111±4	40,4±7,9	1,85±0,22	2,75±0,55
S-21/04	33,7±3,9	65,1±8,7	50±12	1,93±0,34	1,30±0,36
S-21/48	56,7±5,4	57±3	46,1±3,7	1,01±0,11	1,24±0,12
S-23/04	19,7±0,9	50,3±5,7	5,0±0,9	2,55±0,31	10,06±2,14
S-23/48	24,2±1,5	53±5	8,5±1,0	2,19±0,25	6,24±0,94
S-23/812	27,6±1,9	52,8±6,6	8,1±1,3	1,91±0,27	6,52±1,33

S-26/04	17,7±0,9	22,3±4,0	8,6±1,2	1,26±0,23	2,59±0,59
S-26/48	24,7±1,5	19,0±4,7	8,3±1,6	0,77±0,19	2,29±0,72
S-26/812	28,1±1,5	18,3±3,6	8,4±1,6	0,65±0,13	2,18±0,60
S-27/04	7,4±0,9	15,8±2,3	27,2±3,8	2,14±0,41	0,58±0,12
S-27/48	12,8±0,5	14,4±2,1	25,9±4,6	1,13±0,17	0,56±0,13
S-27/812	21,2±0,9	14,2±3,3	22,1±3,1	0,67±0,16	0,64±0,64
S-28/04	44,4±1,8	83±5	68±6	1,87±0,14	1,22±0,13
S-28/48	72,5±1,5	70±3	58±8	0,97±0,05	1,21±0,17
S-28/812	63,1±6,4	84±5	33±4	1,33±0,16	2,53±0,36

Nota:

(a) S-01/04 significa solo do ponto 01 a uma profundidade até 40 cm, S-01/48 significa o mesmo local com profundidade entre 41 e 80 cm e S-01/812 o mesmo local com profundidade entre 81 e 120 cm;

(b) houve contaminação da amostra;

desequilíbrio entre o  $^{238}\text{U}$  e o  $^{226}\text{Ra}$  que atinge em determinado ponto, o valor de 55% no solo de cobertura da jazida e que a concentração de  $^{228}\text{Ra}$  encontra-se em média próxima à do  $^{226}\text{Ra}$ , o que não acontece no minério[8]. Observou-se, também, que em alguns pontos de amostragem existe um excesso de  $^{226}\text{Ra}$ , provavelmente devido a lixiviação das partes mais altas da região.

Analisando os mapas das minas de fosfato, onde são mostrados os locais solicitados para extração do minério, observamos que os pontos S-06, 07, 10, 15, 20, 23 e 26 estão localizados dentro das áreas indicadas como extraídas (remoção de fosfato), entretanto os pontos S-07 e 10 não apresentam uma alta relação  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{Ra}$ , porém segundo infirmações das empresas de mineração, nem todas as áreas solicitadas para extração, foram totalmente utilizadas. Enquanto que os outros pontos confirmam que existiu alteração no ambiente. Vale salientar que o valor mais elevado dessa relação (10,06), foi encontrado em uma área recentemente extraída. Por outro lado, o ponto de menor relação encontra-se em um sítio que está localizado a aproximadamente 60 m de altitude em relação as minas.

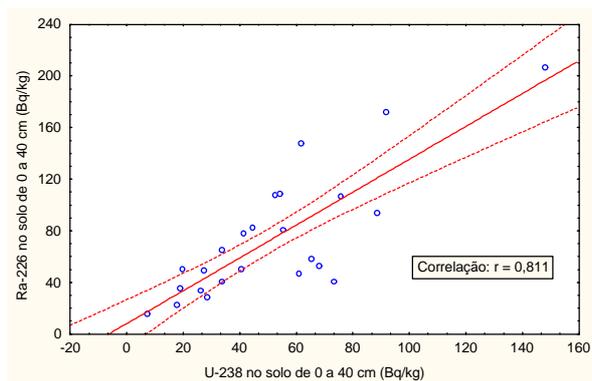


Figura 2. Correlação entre  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$  no solo até a profundidade de 40 cm.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] WATSON, A P.; ETNIER, E. L. and McDOWELL-BOYYER, L. M. **Radium-226 in drinking parameters and**

**terrestrial food chains: transfer parameters and normal exposure and dose.** Nucl. Saf., 25(6):815-829. 1984..

[2] SIMON, S.L. & IBRAIM, S. A. **Biological Uptake of Radium by Terrestrial Plants. THE ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR OF RADIUM.** N<sup>o</sup> 310, V. 1, Vienna, IAEA, 1990. (Technical Report Series)

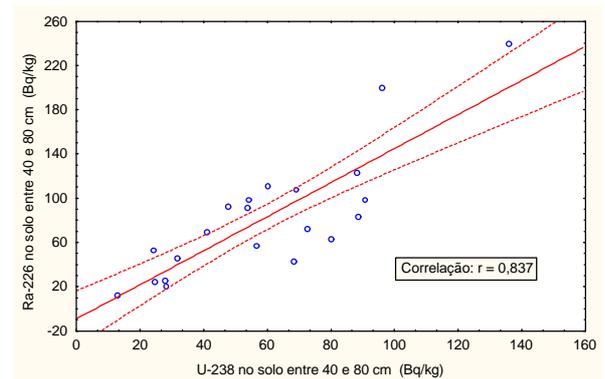


Figura 3. Correlação entre  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$  no solo entre 40 e 80 cm de profundidade.

[3] BRAY, R. H. **A nutrient mobility concept of soil-plant relationships,** Soil Sci, 78:9-22, 1954.

[4] OSMOND, J. K. e COWART, J. B. **The natural and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology.** Atomic Energy Review, 14:4, p. 621-679. IAEA, Vienna, 1976.

[5] SAAD, S. **Aspectos Econômicos do Aproveitamento do Urânio Associado aos Fosfatos do Nordeste.** Boletim N<sup>o</sup> 7. Comissão Nac. de Energia Nuclear. 1974.

[6] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/Departamento Nacional de Produção Mineral. **Projeto Recursos de Urânio nos Fosforitos do Nordeste.** Relatório Técnico. 1985.

[7] AMARAL, R. S. e Dantas, C. C. **Análise do desequilíbrio entre  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$  para determinação radiométrica do urânio na fosforita do Nordeste.** 3<sup>o</sup>. CGEN. Rio de Janeiro. 1990. caderno 5, p.14-24.

[8] AMARAL, R. S. **Determinação de urânio na Fosforita por meio de Medidas Radiométricas e Análise por Ativação.** Recife, 1987. (Dissertação de Mestrado, Depart. de Energia Nuclear, UFPE).

[9] AMARAL, R. S. **Dose na população da região urano-fosfática pernambucana, devida a presença de urânio e  $^{226}\text{Ra}$  nos cultivares.** Tese de Doutorado, CNEN/USP, São Paulo, 1994.

[10] DELGADO, J. U. **Estudo dos metais traços na fosforita através de análise por ativação neutrônica instrumental.** Dissertação de Mestrado, Departamento de energia Nuclear, UFPE. Recife, 1984.

## ABSTRACT

The phosphatic region located in the north of Pernambuco presents high levels of uranium, with concentrations up to 150 ppm. The thorium contents, on the other hand, range from 10% to 15% of the concentrations observed for U-238. The determination of the radionuclides concentration in the phosphatic rock, as well as in the related soil, has been carried out by the Radioactivity Environmental Measurement Laboratory of the Nuclear Department of UFPE. The results obtained for U-238 and Ra-226 in the dry soil range from 7.4 to 136 Bq/kg and from 14.2 to 240 Bq/kg, respectively. The ratio Ra-226/U-238 was also determined, with results varying from 0.63 to 2.55. The radionuclide Ra-228, of the thorium series, was also determined giving results ranging from 22.4 to 113.0 Bq/kg of dry soil. The ratio Ra-226/Ra-228 varied from 0.38 to 4.48, despite of the lower concentrations of Th-232 in the phosphatic rock when compared with U-238 concentrations. The results obtained in this paper for the radionuclide Ra-228 suggest further studies concerning the dose evaluation due to the ingestion of Ra-228 present in the food produced in the region or present in the ground water of the region.