

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**EXALAÇÃO DE RADÔNIO-222 EM SOLOS:
PARÂMETROS PARA MODELAGEM E MÉTODOS
DE DETERMINAÇÃO**

EMERSON EMILIANO GUALBERTO DE FARIAS

RECIFE - PERNAMBUCO - BRASIL

JUNHO - 2016

Emerson Emiliano Gualberto de Farias

**EXALAÇÃO DE RADÔNIO-222 EM SOLOS:
PARÂMETROS PARA MODELAGEM E MÉTODOS DE
DETERMINAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Instrumentação Nuclear e Dosimetria.

RECIFE-2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

F224e Farias, Emerson Emiliano Gualberto de.
Exalação de radônio-222 em solos: parâmetros para modelagem e métodos de determinação. / Emerson Emiliano Gualberto de Farias. - Recife: O Autor, 2016.
169 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin.
Coorientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.
Inclui referências bibliográficas.

1. Radônio-222. 2. Solo. 3. Emissão. 4. Difusão. 5. Exalação. I. Hazin, Clovis Abrahão, orientador. II. França, Elvis Joacir de, coorientador. III. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2017-19

EXALAÇÃO DE RADÔNIO-222 EM SOLOS: PARÂMETROS PARA MODELAGEM E MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

Emerson Emiliano Gualberto de Farias

APROVADA EM: 30.06.2016

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Joacir de França

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Elvis Joacir de França – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. André Maciel Netto – DEN/UFPE

Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto – Geologia/UFPE

Prof. Dr. Ebenézer Moreno de Souza – CRCN-NE/CNEN

Profa. Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu – UNICAP/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Fernanda Lopes Sá Barreto por todo amor e paciência.

À minha mãe Luci Gualbeto de Souza, pela educação, compreensão, incentivo e amor.

À minha irmã Erika e ao meu sobrinho Luzardo Neto, pelo carinho, amizade e amor.

Aos meus orientadores Dr. Clovis A. Hazin e ao Dr. Elvis Joacir de França, pela paciência e tempo disponibilizado para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Dr. Ebenézer Moreno de Souza pela colaboração para o desenvolvimento da Tese.

À Química Luana Lídia pelo auxílio nas análises químicas feitas no projeto.

Aos Estudantes de Mestrado e Doutorado da DIAMB/CRCN-NE, Claudia, Conceição, Daniel, Denilson, Fabiano, Katarine, Marcelo, Mariana, Paulo, Thiago.

Aos servidores da DIAMB/CRCN e também alunos de Doutorado e Mestrado, Alex, Ana Claudia, Crescêncio, Gilberto e à todos os outros que lá trabalham, Bruno, Ana Maria e Margarete.

Aos funcionários do DEN pela colaboração especialmente à Sra. Nilvânia (Secretária do DEN), pelo excelente atendimento na secretaria.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), especialmente ao Departamento de Energia Nuclear pelo apoio, e à todos os professores pelo conhecimento adquirido, especialmente à Professora Dra. Helen Jamil khoury, coordenadora do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

À Professora Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu (IFPE/UNICAP) e aos professores, Dr André Maciel Netto (DEN/UFPE), Dr. João Adauto de Souza Neto (DGEO/UFPE), Dr. Marcus Aurélio Pereira dos Santos (CRCN-NE/CNEN), Dr. José Araújo dos Santos Júnior (DEN/UFPE), Dr. Dário Costa Primo (DEN/UFPE) pelas participações nas bancas examinadoras e comitê de acompanhamento.

RESUMO

Na Região Metropolitana do Recife (RMR), encontram-se rochas sedimentares de origem marinha denominadas fosforitos, cuja concentração de urânio aumenta com o teor de P_2O_5 (fosfato) dado o comportamento cristaloquímico similar desta substância. O impacto radiológico devido principalmente à presença de urânio em regiões com ocorrência de depósitos é decorrente da presença de ^{222}Rn , um gás nobre formado pelo decaimento do ^{226}Ra . Em vista disso, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar as concentrações de fósforo e ^{226}Ra , radionuclídeo gerador de ^{222}Rn , em fosforitos uraníferos, e estudar os principais parâmetros referentes à exalação e ao poder de emanção de ^{222}Rn neste tipo de rocha sedimentar. Para isso, o processo de transporte do gás radioativo na interface rocha/solo/atmosfera foi estudado em solos de Recife, Igarassu e Olinda, incluindo um estudo de caso no Refúgio Ecológico Charles Darwin, localizado em Igarassu, todos no estado de Pernambuco. A caracterização radiométrica do fosforito uranífero foi realizada por Espectrometria Gama de Alta Resolução. A determinação dos teores de fósforo, por outro lado, foi realizada por meio de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Os ensaios de verificação dos detectores de radônio foram efetuados em uma câmara de calibração construída especificamente para este fim. O desempenho da câmara de calibração foi avaliado a partir da dupla-verificação para as medições de ^{222}Rn pelo detector AlphaGUARD certificado pelo fabricante (SAPHYMO®) e comparando com os resultados esperados pelo modelo teórico. Para o estudo do poder de emanção de radônio, porção analítica de aproximadamente 10 g foi acondicionada em câmara de emanção de radônio com volume de 500 mL. A determinação do radônio no interior da câmara foi feita com o detector RAD7. Para o estudo de caso, a concentração de ^{222}Rn no solo, sua permeabilidade e a taxa de exalação de radônio foram determinadas em solos florestais do Refúgio Ecológico Charles Darwin previamente selecionados a partir do cintilômetro portátil SRAT SP2 da Saphymo. Para as concentrações de ^{226}Ra e fósforo no fosforito uranífero, as médias geométricas foram 677 Bq.kg^{-1} e 2,51%, respectivamente, observando-se regressão linear positiva entre as variáveis em nível de 95% de confiança. A câmara de calibração para detectores de radônio

mostrou-se uma ótima ferramenta para a verificação dos detectores AlphaGUARD e RAD7, que foram utilizados nos mais diversos estudos desta pesquisa. Os dados do poder de emissão obtidos neste trabalho são semelhantes aos reportados na literatura, indicando a adequação da metodologia utilizada. Quanto ao estudo de caso no Refúgio Ecológico Charles Darwin, o grau de conservação do solo, a permeabilidade e a concentração do radônio no solo revelaram-se como importantes parâmetros para o transporte do gás no sistema solo-ar. A pesquisa desenvolvida forneceu subsídios para a realização de futuros estudos sobre a determinação da fração de exalação de ^{222}Rn em solos tropicais.

Palavras-chave: radônio-222, solo, emissão, difusão, exalação.

ABSTRACT

Sedimentary rocks of marine origin named phosphorites were found in the Metropolitan Region of Recife (MRR), in which uranium concentration increases with the P_2O_5 content (phosphate) due to the similar crystal chemical behavior. The radiological impact from enriched uranium regions is associated to the presence of ^{222}Rn , a noble gas produced during the ^{226}Ra decay from uranium series. Taking into account such importance, the present work was developed with the objective of determining the ^{226}Ra (radon precursor) and phosphorus concentrations in uranium-phosphorites and studying the main parameters referring to the exhalation and emanation power of ^{222}Rn in this sedimentary rock. For this, the transport process of the radioactive gas in the interface rock/soil/atmosphere was studied in soils from Recife, Igarassu and Olinda, including the study case in the Refúgio Ecológico Charles Darwin, located in the municipality of Igarassu, Pernambuco. The radiometric characterization of uranium-phosphorite was carried out by means of High Resolution Gamma-Ray Spectrometry. The determination of phosphorus contents, by the way, was accomplished by Flame Atomic Absorption Spectrometry. The verification assays of radon detectors were done in a calibration chamber especially constructed for this purpose. The performance of the calibration chamber was evaluated by means of double-verification for ^{222}Rn measurements by the detector AlphaGUARD, with certification from Saphymo, and comparing with the expected results from the theoretical model. For the study of radon emanation power, an analytical portion of approximately 10 g was transferred to a radon emanation chamber with volume of 500 mL. The radon determination within the emanation chamber was carried out by means of the detector RAD7, also verified thorough the calibration chamber assays. For the study case, the soil concentration of ^{222}Rn , its permeability and the radon exhalation rate were determined in forest soils from the Refúgio Ecológico Charles Darwin, previously selected by means the portable scintillometer SRAT SP2 from Saphymo. For the ^{226}Ra and phosphorus concentrations, the geometric means were 677 Bq.kg^{-1} and 2.51%, respectively, obtaining a positive linear regression

between variables at the 95% confidence level. The calibration chamber was considered an excellent tool for verifying the AlphaGUARD and RAD7 detectors, which were used in the diverse studies of this research. The obtained data of emanation power were similar to those found elsewhere, corroborating the methodology here applied. According to the case study in the Refúgio Ecológico Charles Darwin, the conservation degree of soils, the permeability and the soil radon concentrations were very important parameters for the gas transport within the air-soil system. The developed research provides knowledge for developing further studies about the ^{222}Rn exhalation fraction of tropical soils from uranium enriched regions.

Key words: radon-222, soil, emanation, diffusion, exhalation.

LISTA DE FIGURA

Figura 1- Trecho da série do ^{238}U a partir do decaimento de ^{226}Ra para a geração de ^{222}Rn e radionuclídeos-filhos de meia-vida curta.	22
Figura 1- Modelo de caixa representando a fonte e o sumidouro de ^{222}Rn	26
Figura 3- Afloramento de fosforito uranífero encontrado por Souza (2006) no Bairro de Paratibe, Município de Paulista/PE utilizando um cintilômetro portátil.	28
Figura 4 - Formação do fosforito de origem sedimentar.	29
Figura 5 - Região de estudo e distribuição dos depósitos de fosfato.	31
Figura 6 - Sistema de detecção RAD7.	33
Figura 7 - Espectro de partículas alfa gerado pelo radônio-222 e seus radionuclídeos filhos interagindo com o detector RAD7. Na janela "A" encontra-se a região espectral do ^{218}Po (6,00 MeV) e na janela "C" a região espectral do ^{214}Po (7,69 MeV) ambos filhos do radônio-222.	34
Figura 8 - Esquema do detector AlphaGuard.	36
Figura 9- Detector portátil AlphaGUARD.	36
Figura 10 – Detalhe de um detector CR-39 exposto a um ambiente com ^{222}Rn após revelação (aumento de 100 vezes)	38
Figura 11 - Recuo alfa nos grânulos (cristal) de mineral sem a emissão de radônio.	40
Figura 12 - Recuo alfa regendo a emissão do radônio.	41
Figura 13 - Relação teórica entre a Fração do Radônio Emissão com o diâmetro da partícula e a distribuição de homogeneidade de rádio no grão esférico.	44
Figura 14 – Perfis amostrados ($\bar{x}$) na Região Metropolitana de Recife - RMR para a avaliação da continuidade da camada de fosforito uranífero. Amostras de rochas de perfis em vermelho foram analisadas.	49
Figura 15 – Geometria cilíndrica para análise radiométrica.	50
Figura 16 - Sistema de Espectrometria Gama de Alta Resolução.	51
Figura 17 - Curva de calibração utilizada na determinação de fósforo por EAAC.	53
Figura 18 - Distribuição dos dados transformados por função logarítmica para os resultados de ^{226}Ra e fósforo encontrados nas amostras de fosforitos.	55
Figura 19 - Correlação entre o logaritmo na base 10 das concentrações de atividade de ^{226}Ra e teores de fósforo determinados nas amostras de fosforito.	56
Figura 20 - Câmara de calibração construída no CRCN-NE.	58
Figura 21 - Arranjo experimental para a verificação do modelo teórico para calibração de detectores de radônio na câmara RN1-CRCN.	61

Figura 22 – Comportamento do modelo teórico ao relacionar os fluxos de arraste A, B, C, D, E e F, as concentração de atividade de ^{222}Rn nas condições de saturação e o tempo necessário para atingir 99 % da saturação	64
Figura 23 - Modelo de crescimento de radônio no interior da câmara RN1—CRCN em função do tempo e do fluxo de arraste.	65
Figura 24 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 0,9 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.	66
Figura 25 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 2,2 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.	66
Figura 26 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 2,6 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.	67
Figura 27 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 6,2 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.	67
Figura 28 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 8,5 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.	68
Figura 29 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 12 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.	68
Figura 30 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de 0,9 L.min ⁻¹ na condição de saturação.....	70
Figura 31 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de 2,2 L.min ⁻¹ na condição de saturação.....	70
Figura 32 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de 2,6 L.min ⁻¹ na condição de saturação.....	71
Figura 33 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de 6,2 L.min ⁻¹ na condição de saturação.....	71

Figura 34 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de $8,5 \text{ L.min}^{-1}$ na condição de saturação.....	72
Figura 35 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de 12 L.min^{-1} na condição de saturação.....	72
Figura 36 - Comparação entre a concentração de saturação modelada e a encontrada pelo detector com um fluxo de ar de $0,9 \text{ L.min}^{-1}$ passando pela fonte de ^{226}Ra . ..	74
Figura 37 - Comparação entre a concentração de saturação modelada e a encontrada pelo detector com um fluxo de ar de $2,2 \text{ L.min}^{-1}$ passando pela fonte de ^{226}Ra . ..	74
Figura 38 - Comparação entre a concentração de saturação modelada e a encontrada pelo detector com um fluxo de ar de $2,6 \text{ L.min}^{-1}$ passando pela fonte de ^{226}Ra . ..	75
Figura 39 – Sistema de medição da emissão de radônio. (A) Câmara de emissão; (B) Coluna de dessecante; (C) Detector ativo do tipo Barreira de superfície, Modelo RAD7; (D) Impressora.....	78
Figura 40 – Crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn na amostra de fosforito uranífero do perfil PL03, Município de Paulista, PE.....	82
Figura 41 – Crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn na amostra de fosforito uranífero do perfil IG02, Município de Igarassu, PE	83
Figura 42 – Comparação entre o crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn nas amostras de fosforito uranífero do perfil PL01, Município de Paulista, PE. A. Profundidade de 32 m. B. Profundidade de 33 m. C. Profundidade de 34 m.	84
Figura 43 – Crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn na amostra de fosforito uranífero do perfil IG01.	85
Figura 44 - Concentração de atividade de ^{226}Ra e poder de emissão de ^{222}Rn para amostras de fosforito uranífero da RMR.	87
Figura 45 - Amostragem de coluna de solo para ensaio de difusividade de ^{222}Rn	92
Figura 46- Esquema utilizado na determinação dos parâmetros de difusão de radônio em coluna de solo.	94
Figura 47 – Detalhe do aparato montado para medida de parâmetros de transporte difusivo de Rn-222 em colunas de solos. 1: Coluna de solo. 2: Câmara de exalação de radônio. 3: Câmara de emissão de Rn-222 da fonte geradora do gás. 4: Base contendo o fosforito uranífero. 5: Material dessecante para o funcionamento do detector RAD7. 6: Detector RAD7. 7: Bomba de amostragem do AlphaGUARD. 8: Detector AlphaGUARD.....	95
Figura 48 - Crescimento do radônio-222 na base e no topo da coluna de solo coletada no município de Igarassu (Coluna IG-01 e IG-02).	98

Figura 49 - Crescimento das atividades de Rn-222 na base e no topo das colunas de solo coletada no município de Olinda (OL-01, OL-02 e OL-03).....	99
Figura 50 - Crescimento das atividades de Rn-222 na base e no topo da coluna de solo coletada na Cidade do Recife (Coluna de solo RC-01).	100
Figura 51 - Simulação da razão entre o Rn-222 exalado por um depósito com fosforito uranífero (Ex_F) e o radônio exalado (Ex_i) em diversas profundidades dos solos na RMR.	102
Figura 52 - Localização do Município de Igarassu, Pernambuco, Brasil. (A) Situação ambiental do Refúgio Ecológico Charles Darwin – RECD. (B) Seleção dos pontos (1, 2, 3 e 4) de amostragem do RECD	105
Figura 53 - Cintilômetro SAPHYMO, modelo SRAT-SPP/2, utilizado para seleção dos pontos de estudos.....	107
Figura 54 - Esquema para a determinação de radônio no solo.	108
Figura 55 - Esquema para a determinação da permeabilidade do radônio no solo... ..	109
Figura 56 – Sistema de detecção utilizando a câmara RadonBOX para a determinação da emissão de ^{222}Rn em campo.....	111
Figura 57- Mapa da análise radiométrica no Refúgio Ecológico Charles Darwin. + = Pontos de Amostragem para levantamento radiométrico.	113
Figura 58 - Crescimento do ^{222}Rn em função do tempo de determinação da emissão no solo. Modelo de regressão linear para taxa de emissão de radônio no solo. P1 = Ponto de amostragem 1. P3 = Ponto de amostragem 3.	116

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Propriedades físicas do Radônio.....	19
Tabela 2 – Algumas características das séries radioativas naturais	20
Tabela 3 - Concentrações encontradas de fósforo e ^{226}Ra em amostras de fosforitos encontrados nos furos coletados na RMR.	54
Tabela 4 - Resultados da verificação do modelo de predição de concentração de radônio na câmara de radônio.	69
Tabela 5 - Resultados da verificação do detector não certificado (RAD7®)	73
Tabela 6 – Resumo dos parâmetros obtidos por meio de ajuste dos dados de emissão de ^{222}Rn e taxa de emissão mássica de fosforitos uraníferos da RMR.	86
Tabela 7 - Colunas de solo amostradas na RMR com breve descrição do tipo de solo.	91
Tabela 8 - Valores encontrados para parâmetros de difusão de Rn-222 nas colunas de solos da RMR.....	101
Tabela 9 - Pontos de amostragem na Floresta de Mata Atlântica e coordenadas geográficas. Resultados de radiometria (CPS), concentração de atividade do ^{222}Rn no solo, permeabilidade na forma de $-\log(k)$, potencial de radônio em uma área construída (RP), risco associado ao radônio em uma construção na área (RI) e a taxa de emissão dos solos da Mata Atlântica.	114

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1.	Radônio: características, implicações para a proteção radiológica e aplicações de isótopos em estudos ambientais.....	18
2.1.1.	Descoberta do radônio e características físico-químicas	18
2.1.2.	Isótopos de radônio.....	19
2.2.	Radônio e suas implicações para a proteção radiológica	20
2.3.	Radônio-222 nas águas subterrâneas e a utilização como traçador em estudos ambientais.....	22
2.3.1.	Modelo de transporte de água subterrânea para depósitos superficiais utilizando o radônio-222	23
2.4.	Fosforito Uranífero da Região Metropolitana do Recife (RMR) como fonte de ^{222}Rn	28
2.5.	Medição de Radônio.....	32
2.5.1.	Medidores ativos de radônio.....	32
2.5.1.1.	Detector RAD7	32
2.5.1.2.	Detector AlphaGUARD	35
2.5.2.	Medidores passivos de radônio	37
2.6.	Emanação de radônio.....	38
2.6.1.	Emanação em um grânulo esférico	42
2.7.	Modelo de transporte de radônio na Interface solo/atmosfera.....	44
3.	CARACTERIZAÇÃO RADIOMÉTRICA E QUÍMICA DO FOSFORITO URANÍFERO DA RMR	48
3.1.	Experimental	48
3.1.1.	Área de Estudo	48
3.1.2.	Determinação de ^{226}Ra por EGAR	50
3.1.3.	Determinação da concentração de fósforo por EAAC	52
3.2.	Resultados e discussão	53
3.3.	Conclusão parcial.....	56
4.	CÂMARA PARA CALIBRAÇÃO DE SISTEMAS DE DETECÇÃO DE Radônio-222	57
4.1.	Experimental	57
4.1.1.	Câmara de calibração RN1-CRCN para detectores de ^{222}Rn	57
4.1.2.	Modelo teórico utilizado nas aferições.....	59
4.1.3.	Dupla verificação do modelo teórico	61
4.1.4.	Verificação do detector RAD7	63

4.2.	Resultados e discussão	63
4.2.1.	Modelos de saturação da concentração de atividade de ^{222}Rn	63
4.2.2.	Verificação do modelo teórico	65
4.2.3.	Verificação do detector RAD7	73
4.3.	Conclusão parcial	76
5.	EMANAÇÃO DE RADÔNIO EM FOSFORITO DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE	77
5.1.	Experimental	77
5.1.1.	Preparação da amostra e ensaio de leitura	77
5.1.2.	Cálculo da emanção de radônio-222	78
5.1.3.	Cálculo do poder de emanção de radônio	80
5.2.	Resultados e discussão	81
5.2.1.	Emanção (taxa de emanção mássica) de ^{222}Rn em amostras de fosforito uranífero da RMR	81
5.2.2.	Poder de Emanção	87
5.3.	Conclusão parcial	88
6.	PARÂMETROS DE TRANSPORTE DIFUSIVO DE RADÔNIO-222 EM SOLOS DA RMR	89
6.1.	Experimental	89
6.1.1.	Áreas de estudo	89
6.1.2.	Amostragem	92
6.1.3.	Determinação de parâmetros do transporte difusivo de Rn-222 em colunas de solo	93
6.1.4.	Cálculos para a determinação do Coeficiente de Difusão Efetiva – D_e e do Comprimento de Difusão - l_0	95
6.1.5.	Simulação do transporte de Rn-222 para regiões ricas em fosforito uranífero	97
6.2.	Resultados e discussão	97
6.2.1.	Crescimento de Rn-222 na câmara de difusão	97
6.2.2.	Parâmetros do transporte difusivo de Rn-222 no solo	100
6.2.3.	Transporte de Rn-222 para regiões ricas em fosforito uranífero	101
6.3.	Conclusões parciais	103
7.	NÍVEL DE RADÔNIO E PARÂMETROS DE TRANSPORTE EM SOLOS DE MATA ATLÂNTICA PERTENCENTE À RMR	104
7.1.	Experimental	104
7.1.1.	Área de estudo	104
7.1.2.	Amostragem	106
7.1.3.	Análises radiométricas e cálculos	106

7.1.3.1.	Levantamento radiométrico	106
7.1.3.2.	Concentração de ^{222}Rn no solo e permeabilidade do gás	107
7.1.3.3.	Taxa de emissão	110
7.2.	Resultados e discussão	112
7.3.	Conclusões parciais	117
8.	Conclusões Gerais	118
Referências.....		120
Apêndice A - Trabalho publicado como primeiro autor		127
Apêndice B - Trabalhos publicados como colaborador		133

1. INTRODUÇÃO

Na Região Metropolitana do Recife (RMR) ocorrem rochas sedimentares de origem marinha denominadas fosforitos. A presença de urânio nesse material é conhecida desde 1959 e a concentração de U_3O_8 pode estar correlacionada com o teor de P_2O_5 (SOUZA, 2006). O impacto ambiental devido à presença de fosforito uranífero é proveniente da presença de ^{226}Ra , um dos mais importantes radionuclídeos da série do ^{238}U . Já do ponto de vista de proteção radiológica o ^{222}Rn , gás nobre formado a partir do decaimento do ^{226}Ra , merece grande atenção dada sua relevância para a saúde humana, principalmente por aumentar a probabilidade de ocorrência de câncer de pulmão (HAZIN, 1990).

Para o conhecimento sobre a exalação de ^{222}Rn , é necessário realizar o inventário de ^{226}Ra (COSMA et al., 2001) na região que compreende, por exemplo, os afloramentos de fosforito uranífero. Como o elemento químico fósforo está presente no fosforito, é importante sua determinação para estabelecer o nível de correlação entre ^{226}Ra e fósforo nas rochas (SOUZA, 2006). Ambas variáveis são relevantes tanto para a exalação de ^{222}Rn no solo como para os parâmetros que modelam o transporte desse radionuclídeo no sistema solo-atmosfera.

Após ser gerado no interior da matriz mineral do fosforito, o ^{222}Rn migra para os macroporos por meio de emanção e sofre difusão (SAKODA et al, 2010). Após a difusão no solo, parte do radônio é exalada, alcançando a atmosfera. Contudo, o processo não é tão simples, pois a fração exalada de ^{222}Rn de um determinado tipo de solo ou rocha depende de vários parâmetros. A determinação da parte exalada é um fator preponderante para estimar o real impacto de sua presença nos depósitos de fosforito uranífero da RMR.

A medição de ^{222}Rn no solo com adequado nível metrológico depende da correta estimativa dos parâmetros de transporte, sendo indispensável o uso de equipamentos calibrados com verificações periódicas das calibrações.

Todos esses processos podem ser realizados em câmaras de calibração com atmosfera controlada, a partir de fonte certificada de ^{226}Ra . Nesse sistema sob fluxo contínuo, o gás ^{222}Rn gerado pela fonte é ciclado, permitindo otimizar a exposição do sistema de detecção. Modelos teóricos podem ser desenvolvidos para garantir, ainda mais, a rastreabilidade dos sistemas de detecção de radônio. Com esses sistemas devidamente calibrados, pode-se garantir que os resultados das determinações dos parâmetros de transporte referentes à Exalação, Emissão e Difusão de ^{222}Rn no solo sejam os mais realísticos possíveis.

Para isso, o presente trabalho teve como objetivos específicos:

- ✓ caracterizar o fosforito uranífero quanto à concentração de atividade do ^{226}Ra e a determinação da concentração do elemento químico fósforo para o estudo da correlação entre ^{226}Ra (em equilíbrio de concentração de atividade com ^{238}U) e fósforo nas rochas a fim de direcionar os estudos de exalação de radônio nos solos da RMR;
- ✓ realizar ensaios de emissão de ^{222}Rn nos fosforitos uraníferos com as maiores concentrações de atividade de ^{226}Ra ;
- ✓ garantir nível metrológico dos resultados de emissão, difusão, exalação e dos sistemas de detecção de ^{222}Rn utilizados nos ensaios por meio de um detector certificado e um modelo teórico que relacionou a produção de radônio em uma câmara de calibração a partir de uma fonte de ^{226}Ra certificada;
- ✓ disponibilizar de instrumentação necessária para ensaios de emissão e difusão do gás no solo para a quantificação da difusividade de ^{222}Rn nos solos da RMR. Nesse caso, a difusividade foi expressa como Coeficiente de Difusão e Comprimento de Difusão,
- ✓ realizar o primeiro estudo de caso sobre a contribuição de radônio para a radioatividade presente em solos da Mata Atlântica, sendo avaliadas a taxa de emissão do solo (E) e a permeabilidade (k). A partir dessas variáveis, estimar o risco ao radônio associado a uma construção na região (RI), utilizando modelos descritos na literatura.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Radônio: características, implicações para a proteção radiológica e aplicações de isótopos em estudos ambientais

2.1.1. Descoberta do radônio e características físico-químicas

Após quatro anos da descoberta da radioatividade, o radônio foi identificado como substância química única em 1900. Ernest Rutherford observou a emissão de tório ou torônio (^{220}Rn), como é conhecido atualmente, a partir de óxido de tório. Fritz Dorn, ao estudar sais de rádio, observou, pela primeira vez, a formação de um gás radioativo, que chamou de “emissão de rádio” ou, como é conhecido hoje, radônio (^{222}Rn). Em 1903, A. Debierne e F. Giesel descobriram a emissão de actinônio (^{219}Rn) a partir de actínio (^{235}U), quimicamente separado de pitchblenda (WILKENING, 1990).

Rutherford sugeriu o primeiro nome para esse gás radioativo, denominando-o de emissão (símbolo “Em”). O radônio foi chamado de “niton” por Gray e Ramsay, por causa de sua luminosidade quando no estado condensado (“Niton” em latim quer dizer “o que brilha”). Em 1923, o Comitê Internacional de Elementos Químicos (*International Committee on Chemical Elements*) aprovou os nomes de “radônio”, “torônio” e “actinônio” para os gases radioativos da série do urânio, tório e actínio (^{235}U), respectivamente (WILKENING, 1990).

O radônio é o elemento químico com número atômico 86 da tabela periódica dos elementos. É um gás incolor nas condições normais de temperatura e pressão. Algumas das suas propriedades físicas podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas do Radônio

Propriedades	
Densidade em 0° C e 1 atm	9,73 g.L ⁻¹
Ponto de ebulição (1 atm)	-62 °C
Densidade do líquido no ponto de ebulição (1 atm)	4,4 g.cm ⁻³
Coeficiente de difusão no ar livre	0,1 cm ² .seg ⁻¹
Viscosidade em 1 atm de pressão e 20° C	229,0 micropoise
Pressão crítica	62 atm
Temperatura crítica	105 °C
Solubilidade em água em 1 atm de pressão parcial e temperatura de 20 °C	230 cm ³ .kg ⁻¹
Solubilidade em vários líquidos à pressão de 1 atm e a 18 °C de temperatura	
Glicerina	0,21 cm ³ .kg ⁻¹
Etanol	7,4 cm ³ .kg ⁻¹
Petróleo	9,2 cm ³ .kg ⁻¹
Tolueno	13,2 cm ³ .kg ⁻¹
Dissulfeto de carbono	23,1 cm ³ .kg ⁻¹
Óleo de oliva	29,0 cm ³ .kg ⁻¹

Fonte: Relatório NCRP n. 97 (1988).

Em baixas temperaturas, o gás tem brilho fosforescente, indo do amarelo até o vermelho alaranjado, quando condensado. Radônio possui a configuração eletrônica neutra de um gás nobre. Apesar do Rn possuir estabilidade eletrônica, o relativamente baixo potencial inicial de ionização (10,7 eV) implica na possibilidade de interações com outros elementos químicos (WILKENING, 1990).

2.1.2. Isótopos de radônio

Os isótopos de radônio são resultantes dos decaimentos radioativos das séries radioativas naturais de ²³⁸U, ²³⁵U e ²³²Th. Particularmente, são

importantes isótopos de rádio precursores de ^{222}Rn (radônio), ^{220}Rn (torônio) e ^{219}Rn (actinônio) como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Algumas características das séries radioativas naturais

Séries	^{238}U	^{232}Th	^{235}U
Meia-vida do radionuclídeo-pai	$4,468 \times 10^9$ anos	$14,0 \times 10^9$ anos	$7,13 \times 10^8$ anos
Isótopo-pai de rádio e meia-vida	^{226}Ra 1.600 anos	^{224}Ra 3,66 dias	^{223}Ra 11,43 dias
Isótopo de radônio e meia-vida	^{222}Rn (Radônio) 3,8235 dias	^{220}Rn (Torônio) 55,6 segundos	^{219}Rn (Actinônio) 3,96 segundos
Total energia alfa emitida no decaimento radioativo do radônio	19,2 MeV por átomo	20,9 MeV por átomo	20,8 MeV por átomo
Isótopo final estável	^{206}Pb	^{208}Pb	^{207}Pb

Fonte: Modificado de Wilkening (1990).

Dentre os isótopos de radônio, ^{222}Rn possui grande relevância do ponto de vista de proteção radiológica, de saúde humana, por ser considerado carcinogênico, e de estudos ambientais como traçador de diversos processos com relação ao transporte de grandes massas de águas superficiais e subterrâneas, assim como para estudo de transporte de massas de ar (WILKENING, 1990).

2.2. Radônio e suas implicações para a proteção radiológica

A contribuição da exposição à radiação decorrente da presença de radionuclídeos naturais no ambiente tem sido tema de diversos estudos (KANNAN et al., 2002; ESTELLITA et al., 2010; MALTA & CARVALHO, 2011). Destacam-se, dentre eles, os estudos relacionados com a dose recebida pela tripulação de aviões que realizam vôos intercontinentais (BARTLETT, 2004), bem como os que visam estimar a dose decorrente da exposição a radionuclídeos naturais, cuja concentração de atividade foi aumentada por processos tecnológicos nos materiais denominados TENORM - *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials* (BRUZZI et al., 2000; GHIASSI-NEJAD et al., 2001; BATISTONI et al., 2004; GAZINEU, 2005;

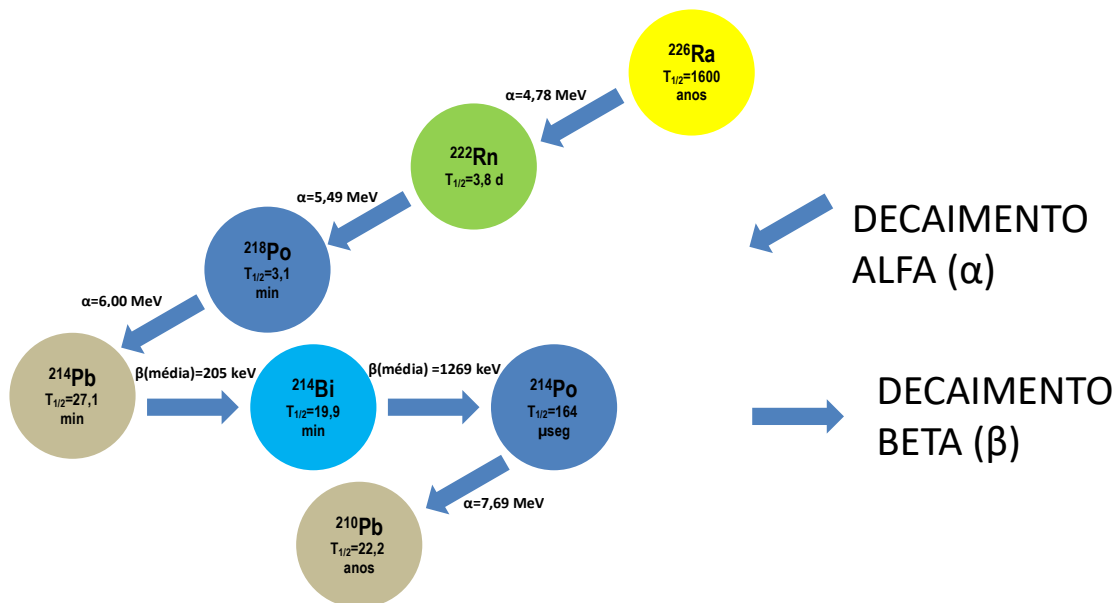
POGGI et al., 2015). Além desses estudos, há outros que enfocam a dose recebida por incorporação de radionuclídeos naturais por inalação e ingestão (HAZIN, 1990; LIMA, 1996; IAKOVLEVA & RYZHAKOVA, 2003; GUTIÉRREZ et al., 2004; PESSOA, 2010; SILVA et al., 2012; SOUZA, 2012).

Lima (1996), quantificou os radionuclídeos presentes em águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público no Estado de Pernambuco, encontrando concentrações de atividade de ^{238}U , ^{226}Ra e ^{222}Rn na ordem de 25 mBq.L^{-1} , 282 mBq.L^{-1} e $104,7 \text{ Bq.L}^{-1}$, respectivamente. Em seguida, calculou as doses em alguns órgãos do corpo humano derivadas da incorporação de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{222}Rn , cujos valores variaram de $0,18 \times 10^{-5} \text{ mSv.ano}^{-1}$ a $11,4 \text{ mSv.ano}^{-1}$. As doses efetivas foram estimadas em $0,0012 \text{ mSv.ano}^{-1}$, $0,074 \text{ mSv.ano}^{-1}$ e $0,92 \text{ mSv.ano}^{-1}$ para ^{238}U , ^{226}Ra e ^{222}Rn , respectivamente. Com base nesses resultados, estimou-se um incremento de 1,25 % nos casos de câncer de estômago em habitantes da região devido à presença de ^{222}Rn nas águas analisadas. No que se refere à dose decorrente do ^{226}Ra , estimou-se um incremento de 7 % dos casos de carcinoma de crânio e de 3 % nos casos de sarcoma de osso.

Cerca de 2/3 da dose média recebida pela população é devida à radiação natural (UNSCEAR, 2010), em que ^{222}Rn é a maior fonte natural de exposição humana (FARIAS et al., 2016). Como outrora ressaltado, este radionuclídeo é produzido pelo decaimento do ^{226}Ra (Figura 1), radioisótopo da série do ^{238}U , e possui a maior meia-vida entre seus principais isótopos naturais (Tabela 2).

Por se tratar de um gás naturalmente radioativo, que decai por emissão alfa, quando inalado, pode depositar toda a energia das partículas emitidas nos pulmões, resultando em um possível desenvolvimento de câncer (UNSCEAR, 2010; ICRP115, 2010; FARIAS et al., 2016). Além disso, o radônio possui radionuclídeos filhos emissores alfa (Figura 1) com meia-vida curta (^{218}Po com $t_{1/2}=3,1 \text{ min}$ e ^{214}Po com $t_{1/2}=164 \text{ }\mu\text{s}$), porém com energia suficiente para gerar danos nesse órgão.

Figura 1- Trecho da série do ^{238}U a partir do decaimento de ^{226}Ra para a geração de ^{222}Rn e radionuclídeos-filhos de meia-vida curta.



Fonte: O autor.

Em contrapartida aos riscos associados à saúde humana e ambiental, o ^{222}Rn é empregado no estudo ambiental como traçador de processos que envolvem águas subterrâneas, principalmente modelagem de transporte dessas massas para depósitos superficiais (lagos e estuários, por exemplo) (SANTOS et al., 2008).

2.3. Radônio-222 nas águas subterrâneas e a utilização como traçador em estudos ambientais

Estudos sobre o ^{222}Rn em águas subterrâneas têm mostrado que sua presença na solução é geralmente superior à concentração de ^{226}Ra dissolvido (COBERT et al., 1997; MCCOY et al., 2007; SANTOS et al., 2008). Portanto, a maior parte do radônio dissolvido deve ser produzida pelo decaimento de ^{226}Ra aprisionado na matriz sólida e, em seguida, liberado para as águas subterrâneas por meio de processos de emanção. Devido à meia-vida curta de ^{222}Rn e sua tendência de entrar em equilíbrio com o radionuclídeo-pai,

pode-se supor que todo radônio na água subterrânea é, em sua maior parte, derivado dos caminhos preferenciais do depósito e não do ^{226}Ra presente na fase solúvel do depósito. Desse modo, a concentração de ^{222}Rn nos reservatórios subterrâneos de água torna-se maior que a dos superficiais (CORBETT et al., 2000).

A descarga de água subterrânea para água superficial é um dos componentes mais difíceis de determinar em estudos de balanço hídrico (SANTOS et al., 2008). Por isso, métodos empregando-se traçadores têm se mostrados úteis, principalmente porque vários traçadores podem ser utilizados concomitantemente (McCOY et al., 2007).

Santos et al. (2008) utilizaram os gases radônio e metano como traçadores de fluxo de águas subterrâneas para corpos de águas superficiais. Idealmente, o uso de traçador radioativo para esse tipo de estudo deve possuir as características relacionadas a seguir (CORBETT et al., 1997). Por isso radônio vem sendo utilizado como traçador radioativo natural de entrada de água subterrânea em águas superficiais.

- I. Conservar as características mesmo sob mudanças nas atividades químicas e biológicas;
- II. A concentração do traçador na água subterrânea deve ser mais elevada do que na água superficial,
- III. O isótopo deve ter uma meia-vida curta com relação ao seu tempo de residência no reservatório superficial.

2.3.1. Modelo de transporte de água subterrânea para depósitos superficiais utilizando o radônio-222

Geralmente, o balanço hídrico de um corpo d'água superficial é visto como o equilíbrio entre o componente de entrada e saída e a mudança do volume em uma determinada variação de tempo. Isso pode ser expresso por uma equação de balanço de massa (CORBETT et al., 1997):

$$I_s + I_g + P - E - O_s - O_g = \Delta S \quad (1)$$

na qual,

ΔS = Variação no volume de água no reservatório;

I_s = Vazão de entrada de água superficial no reservatório;

I_g = Vazão de entrada de água subterrânea no reservatório;

P = Precipitação de água diretamente no reservatório (chuva sobre o reservatório);

E = Evaporação da água do reservatório;

O_s = Saída de água superficial;

O_g = Perda de água por infiltração no solo.

De acordo com Santos et al. (2008), para a avaliação da descarga de água subterrânea empregando-se o ^{222}Rn também necessita de:

1. Inventário do radônio nas colunas d'água do depósito superficial;
2. Identificação das fontes de ^{222}Rn e sumidouros no sistema estudado;
3. Determinação do fluxo total de entrada de radônio, bem como as perdas para a atmosfera;
4. Cálculos do transporte advectivo na coluna d'água.

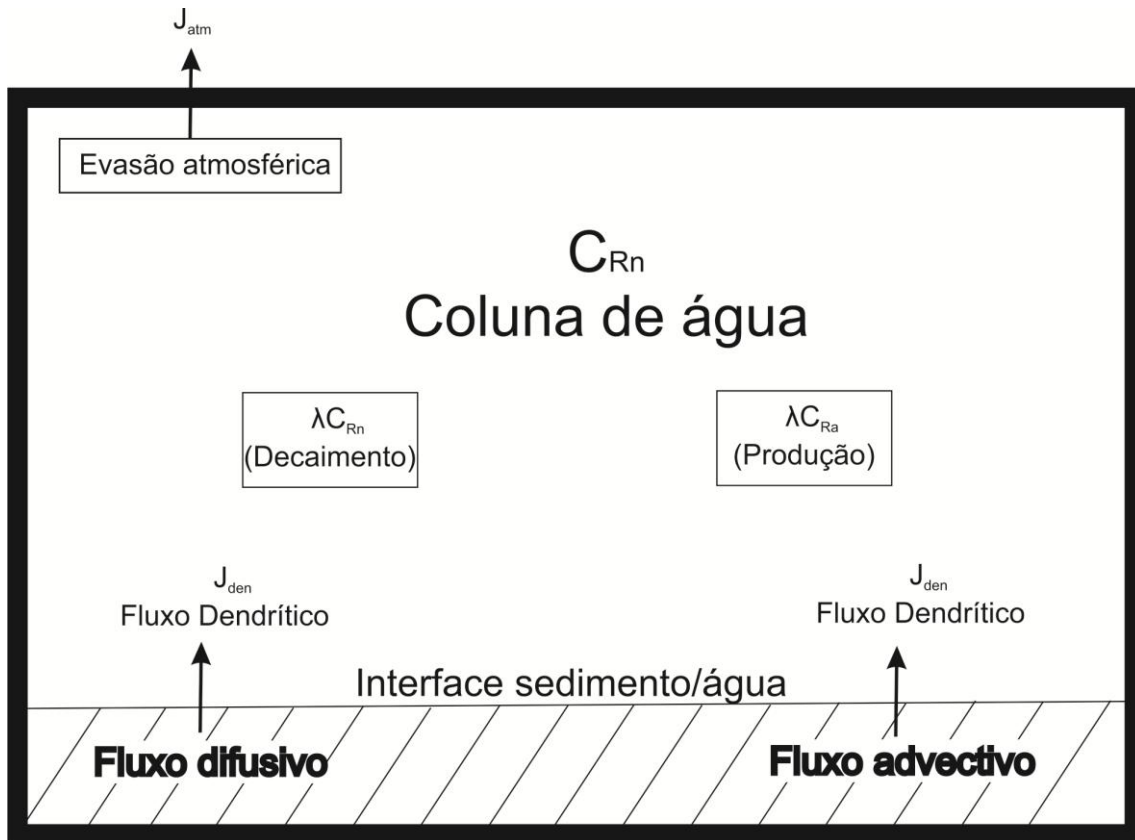
O balanço hídrico pode ser calculado pelo balanço de massa de ^{222}Rn . Assumindo que o fluxo desse radionuclídeo é movido principalmente por advecção, pode-se converter o fluxo de radônio calculado para fluxo de água dividindo o fluxo do gás pela concentração de ^{222}Rn na água subterrânea (SANTOS et al., 2008). Em estado estacionário, o balanço de massa do radônio pode ser expresso pela Equação 2 (CORBETT et al., 1997). Pode-se, então, usar o balanço de massa de ^{222}Rn para calcular a taxa de água subterrânea despejada em uma região (Figura 2), como ilustração da representação matemática da Equação 2.

$$(vC)_i + J_{den} + \lambda C_{Ra} - \lambda C_{Rn} - J_{atm} - (vC)_o = 0 \quad (2)$$

na qual,

- v = Taxa de fluxo de água para dentro ou para fora do sistema ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$);
- C = Atividade de ^{222}Rn (dpm) seja entrando (i = entrada) ou saindo (o = saída) do sistema;
- J_{den} = Fluxo de ^{222}Rn dendrítico (combinação da difusão molecular e da advecção) ($\text{dpm} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$);
- λC_{Ra} = Produção de ^{222}Rn na coluna d'água ($\text{dpm} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$);
- λC_{Rn} = Decaimento do ^{222}Rn na coluna d'água ($\text{dpm} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$);
- J_{atm} = Fluxo de ^{222}Rn através da interface água-ar, representando as perdas para a atmosfera ($\text{dpm} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$).

Figura 2- Modelo de caixa representando a fonte e o sumidouro de ^{222}Rn .



Fonte: Modificado de Corbett et al. (2000).

As perdas de ^{222}Rn para a atmosfera são calculadas a partir da Equação 3 (McCOY et al., 2007): O fluxo de radônio para a atmosfera depende do gradiente de concentração e da turbulência, gerando difusão molecular.

$$J_{atm} = k(C_W - \alpha \cdot C_{air}) \quad (3)$$

na qual,

k = coeficiente de transferência de ^{222}Rn ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$) em função da cinética de viscosidade do gás

C_W = concentração de ^{222}Rn na água

C_{air} = concentração de ^{222}Rn no ar

α = coeficiente de solubilidade Ostwald para ^{222}Rn , em uma temperatura específica

Uma aproximação pode ser feita adaptando-se a segunda Lei de Fick para a estimativa do transporte dendrítico de ^{222}Rn de forma unidimensional, conforme mostra a Equação 4 (CORBETT et al., 2000):

$$k_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \omega \frac{\partial C}{\partial z} + P - \lambda_{222} C = \frac{dC}{dt} \quad (4)$$

na qual,

k_z = coeficiente de difusividade vertical ($\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$);

ω = advecção vertical ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$);

z = profundidade de amostragem (m);

P = ^{222}Rn produzido pelo ^{226}Ra na interface sedimento-água ($\text{dpm} \cdot \text{min}^{-1}$);

C = concentração de radônio na profundidade específica (dpm),

λ_{222} = constante de decaimento do radônio.

2.4. Fosforito Uranífero da Região Metropolitana do Recife (RMR) como fonte de ^{222}Rn

Na Bacia Sedimentar Paraíba ocorrem jazidas sedimentares fosfáticas de origem marinha denominadas fosforitos. São caracterizadas por sua forma tabular de grande extensão lateral, com espessura variando de alguns centímetros a vários metros. Estão associadas a folhelhos e rochas carbonáticas, fossilíferas (SOUZA, 2006), com distribuição em toda a bacia, principalmente em sub-superfície, sendo raros os afloramentos das mesmas. Contudo, Souza (2006) caracterizou um afloramento de fosforito uranífero durante os trabalhos de campo no Bairro de Paratibe, Município de Paulista, Pernambuco (Figura 3).

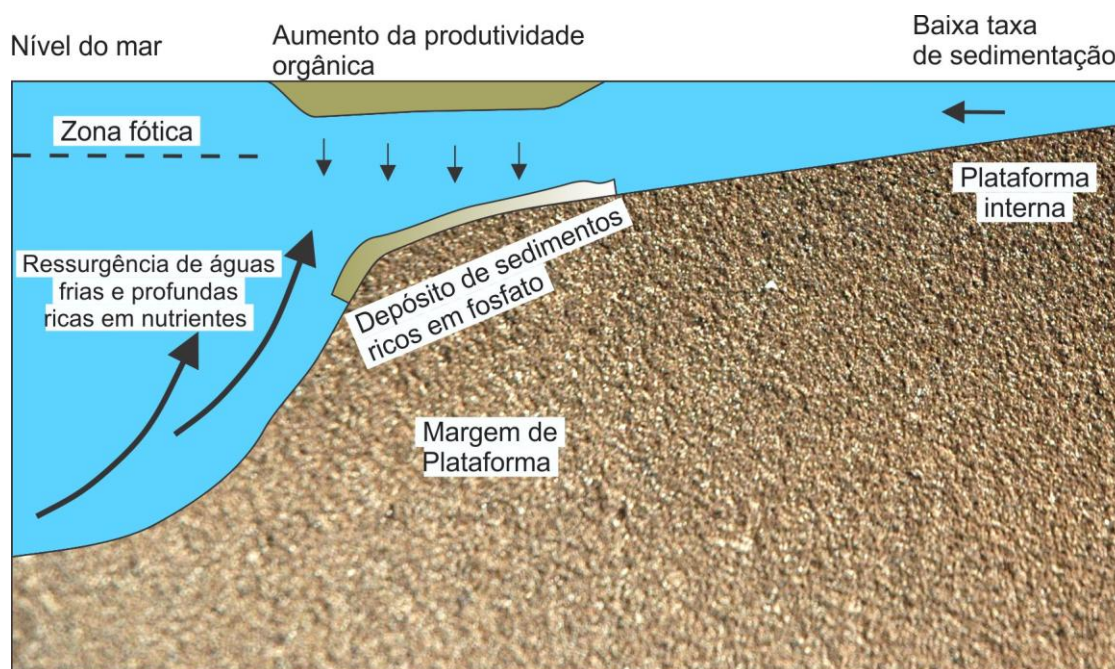
Figura 3- Afloramento de fosforito uranífero encontrado por Souza (2006) no Bairro de Paratibe, Município de Paulista (PE) utilizando um cintilômetro portátil.



Fonte: Souza (2006).

A Seção Condensada¹ Fosforítica (SCF) da Bacia Paraíba é constituída de rochas sedimentares de origem bioquímica com fosforitos associados a arenitos finos, argilitos e carbonatos muito fossilíferos. As rochas sedimentares apresentam microfauna predominantemente de foraminíferos, com a presença de urânio associado ao fosfato e às carapaças de organismos fossilizados. A origem desse tipo de depósito é um processo diagenético em ambiente redutor (Figura 4), associado aos sedimentos ricos em matéria orgânica em zonas de ressurgência (*upwelling*), com baixa taxa de sedimentação, formando uma camada condensada ou *hardground* (SOUZA, 2006).

Figura 4 - Formação do fosforito de origem sedimentar.



Fonte: Modificado de Souza (2006).

Os fosforitos estão associados a fácies de plataforma continental, apresentando forma amorfa ou criptocristalina, com teores expressos em

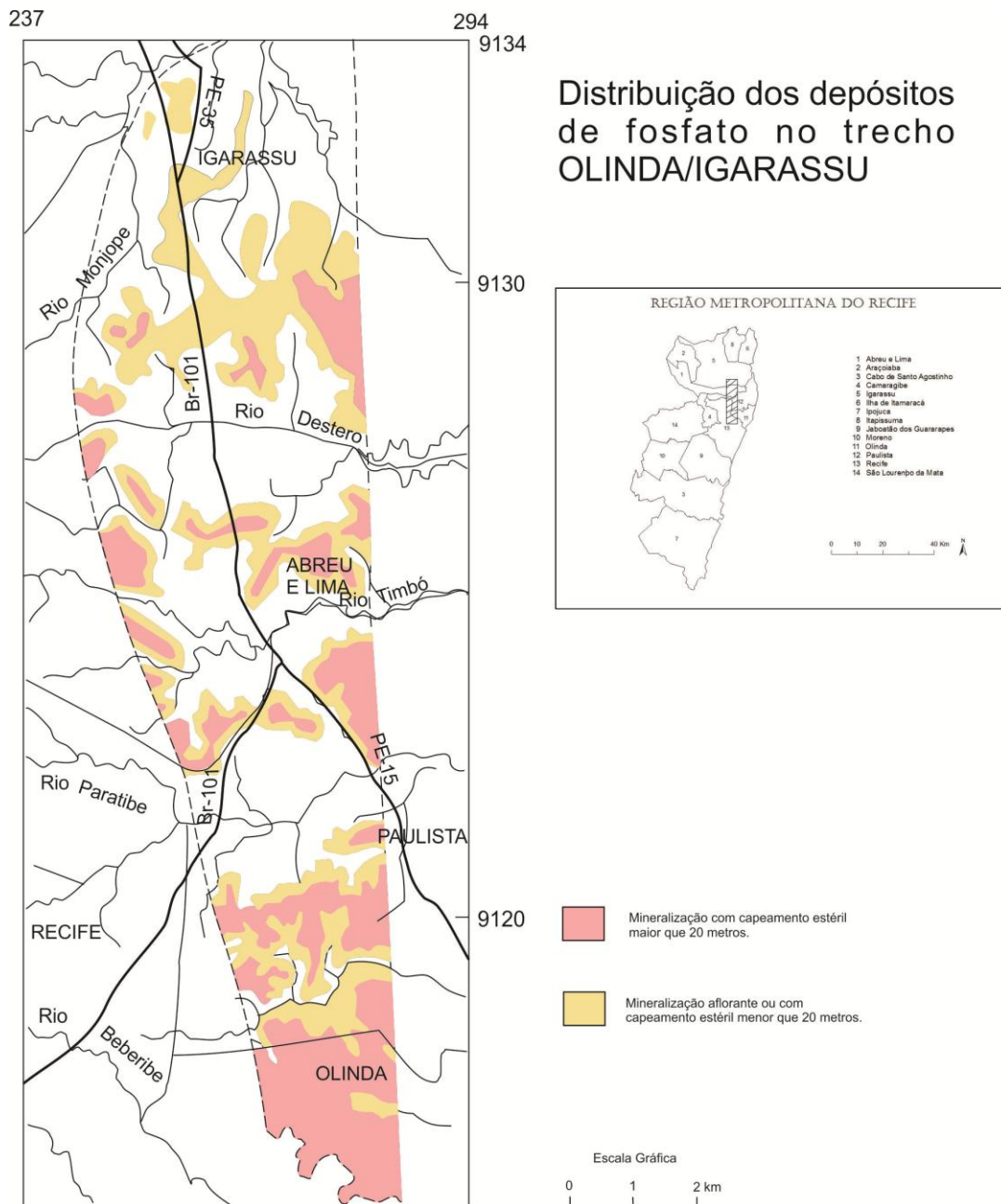
¹ Seções condensadas são constituídas de camadas delgadas resultantes de uma máxima transgressão marinha e registram também a movimentação pretérita da linha de costa em direção ao continente (SOUZA, 2006).

anidrido fosfórico (P_2O_5) variando entre 10 e 25 %. A rocha denominada fosforito é uma variedade fibrosa do mineral apatita, constituindo-se num fosfato básico de cálcio. A apatita que constitui o fosforito pode ser do tipo fluorapatita – $Ca_5(PO_4)F$, cloroapatita – $Ca_5(PO_4)Cl$, e hidroxiapatita – $Ca_5(PO_4)OH$ (SOUZA, 2006). O fosforito-uranífero representa a superfície de inundação máxima, resultante da transgressão do oceano sobre o continente no período Cretáceo (SOUZA, 2006).

A existência de fosforito na faixa litorânea do Estado de Pernambuco é conhecida desde o final da década de 1940, quando foram constatados teores consideráveis de fosfato em testemunhos de sondagem no Município de Olinda. A descoberta do fosforito, em 1949, pelo Professor Paulo José Duarte, entretanto, desencadeou intensivas investigações, tanto por órgãos governamentais, como por empresas privadas (SOUZA, 2006).

Os estudos desenvolvidos para o conhecimento dessa ocorrência mostraram que sua distribuição geográfica (Figura 5) compreende uma faixa descontínua, estendendo-se para o Norte, atravessando ainda os municípios de Paulista, Abreu e Lima e Igarassu, que hoje integram a Região Metropolitana do Recife.

Figura 5 - Região de estudo e distribuição dos depósitos de fosfato.



Fonte: Modificado de Rezende (1994).

Como o nível de radioatividade das rochas fosfáticas aumenta com o teor de P_2O_5 , em consequência da associação deste com o urânio, esses perfis demarcam com precisão os intervalos mineralizados da coluna sedimentar, possibilitando o zoneamento e delineamento de suas distribuições na bacia (REZENDE, 1994).

Contudo, estudos mais aprofundados sobre a questão da dosimetria ambiental são necessários na região, principalmente estudando-se a relação entre fósforo, urânio, ^{226}Ra e seus radionuclídeos filhos como o ^{222}Rn .

2.5. Medição de Radônio

2.5.1. Medidores ativos de radônio

Os medidores ativos são sistemas de monitoramento constante do nível de radônio no ambiente. São comumente compostos de dispositivos que envolvem a detecção e a interpretação do sinal elétrico gerado pela interação da radiação com o material do detector. Há vários tipos desses medidores no mercado, cujas características variam de acordo com o fabricante e o tipo de detector utilizado. Contudo, são três os tipos principais de detectores de partícula alfa empregados como monitores ativos da concentração de atividade de radônio:

1. Células cintiladoras ou “células de Lucas”;
2. Câmara de ionização;
3. Detectores do estado sólido para partículas alfa.

Os principais medidores ativos de Rn utilizados no presente estudo foram o RAD7 (Detector do estado sólido) e o ALPHAGUARD (câmara de ionização). Essa escolha dependeu da disponibilidade dos equipamentos no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE/CNEN). O detalhamento do funcionamento desses medidores e suas aplicações estão descritos a seguir.

2.5.1.1. Detector RAD7

O detector RAD7 consiste de um detector do estado sólido de silício, com uma câmara de acumulação de 0,7 L e bomba interna para amostragem de ar que converte diretamente a radiação alfa em sinal elétrico. Exemplo de equipamento RAD7 produzido pela DurrIDGE Co. está na Figura 6.

Figura 6 - Sistema de detecção RAD7.

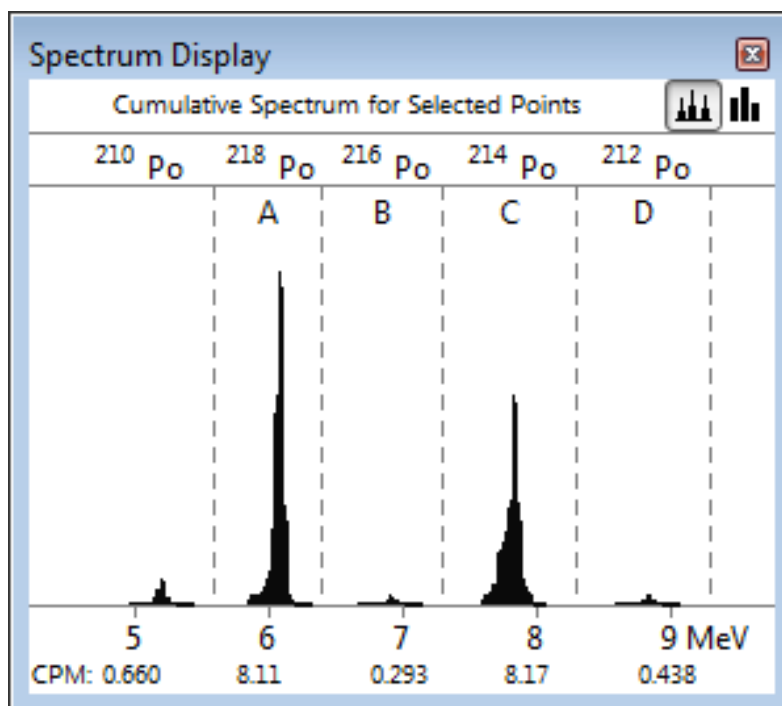


Fonte: Modificado de DurrIDGE Co. (2012).

Vantagem importante dos dispositivos de estado sólido é a robustez, seguida pela habilidade do sistema eletrônico em discriminar a energia de cada partícula incidente por Espectrometria Alfa (Figura 7). Isto facilita a identificação e qualificação do radioisótopo emissor da radiação em:

- radônio em equilíbrio secular com o ^{218}Po e ^{214}Po (como mostrado na Figura 7);
- radônio recentemente gerado;
- torônio (^{220}Rn), ou
- ruído (background).

Figura 7 - Espectro de partículas alfa gerado pelo radônio-222 e seus radionuclídeos filhos interagindo com o detector RAD7. Na janela "A" encontra-se a região espectral do ^{218}Po (6,00 MeV) e na janela "C" a região espectral do ^{214}Po (7,69 MeV) ambos filhos do radônio-222.



Fonte: Próprio autor.

A técnica utilizada possui grande vantagem em ensaios para determinação de radônio. Contudo, para a adequação da resolução espectral é necessário que a câmara de detecção esteja com uma umidade relativa menor que 10 %. Por esse motivo, a amostra de ar atravessa um material dessecante (Figura 6) composto por sulfato de cálcio conhecido comercialmente como Drierite. O sistema de detecção sofre purgação com ar seco antes da leitura.

Duggal et al. (2013) utilizaram com êxito esse equipamento na determinação de radônio em águas subterrâneas em 65 vilarejos do Estado de Punjab, na Índia. Eles encontraram valores de concentração de atividade de 0,9-5,1 Bq.L⁻¹, com um valor médio de 2,63 Bq.L⁻¹. Os autores utilizaram os dados para estimar a dose efetiva anual total recebida pela população de adultos da região e encontrou valores variando de 8,82 à 49,98 µSv.ano⁻¹,

concluindo que as concentrações encontradas estão dentro das normas da Organização Mundial da Saúde ($1000 \mu\text{Sv.ano}^{-1}$ para indivíduos do público).

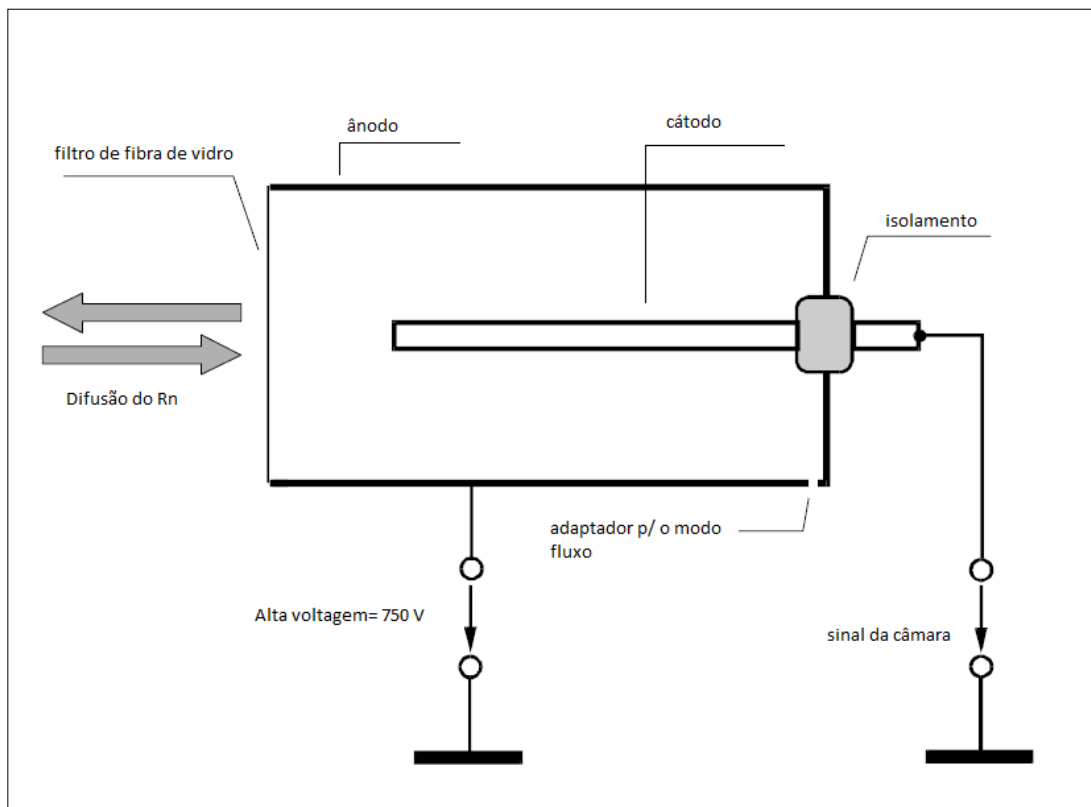
Outros autores utilizam o Rad7 na determinação de parâmetros físico-químicos do radônio-222. Lee & Burnett (2013), utilizaram esse equipamento no estudo do coeficiente de partição do radônio-222 na água, variando salinidade e temperatura.

2.5.1.2. Detector AlphaGUARD

O AlphaGUARD é um detector do tipo câmara de ionização com o módulo pulso de contagem, ou seja, quando as partículas alfa produzidas pelo decaimento do ^{222}Rn e dos seu filhos, interagem com o ar do interior da câmara, geram ionizações e pulsos elétricos são contabilizados. A câmara cilíndrica de ionização possui um volume ativo de 0,56 L e opera com uma diferença de potencial de +750 V na superfície cilíndrica externa (metálica), enquanto que o eletrodo central está com potencial igual a 0 (zero) V (Figura 8). O detector portátil AlphaGUARD é fabricado pela empresa alemã GENITRON (Figura 9).

O sistema de contagem relaciona o número de sinais elétricos com a concentração de atividade de radônio no ambiente. Este tipo de detector é um equipamento prático com alta capacidade de armazenamento de dados, elevada eficiência de detecção e resposta rápida. O sistema pode operar nos modos difusão e fluxo (Figura 8). No modo difusão, ocorre a entrada do gás na câmara de detecção por meio do fenômeno de difusão. No modo fluxo, uma bomba ligada ao sistema de detecção suga a amostra de ar e a transporta, a partir de capilares, ao sistema de detecção para que haja a medição da taxa de contagem de partículas alfa produzidas pelo Rn.

Figura 8 - Esquema do detector AlphaGuard.



Fonte: Modificado de Saphymo Co. (2015).

Figura 9- Detector portátil AlphaGUARD.



Fonte: Próprio autor.

2.5.2. Medidores passivos de radônio

Os medidores passivos de radônio necessitam de leitura posterior à exposição. O principal detector passivo de radônio é o SSNTD (detector do estado sólido de traços nucleares).

Um detector SSNTD exposto em um ambiente onde o radônio está presente sofre danos em sua estrutura polimérica. A densidade de danos por unidade de área (ρ) pode ser visualizada por meio dos traços (observáveis em microscópio após tratamento químico) gerados no polímero. A taxa de crescimento da densidade de traços em função do tempo ($\frac{d\rho(t)}{dt}$) é diretamente proporcional à concentração de radônio no ambiente de exposição (C) conforme mostram as seguintes equações:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} \propto C \quad (5)$$

ou seja,

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \eta C \quad (6)$$

na qual, η é uma constante que corresponde ao fator de calibração para o detector. Essa equação diferencial tem uma resposta simples:

$$C = \frac{(\rho_{(0)} - \rho_{(t)})}{t\eta} \quad (7)$$

onde,

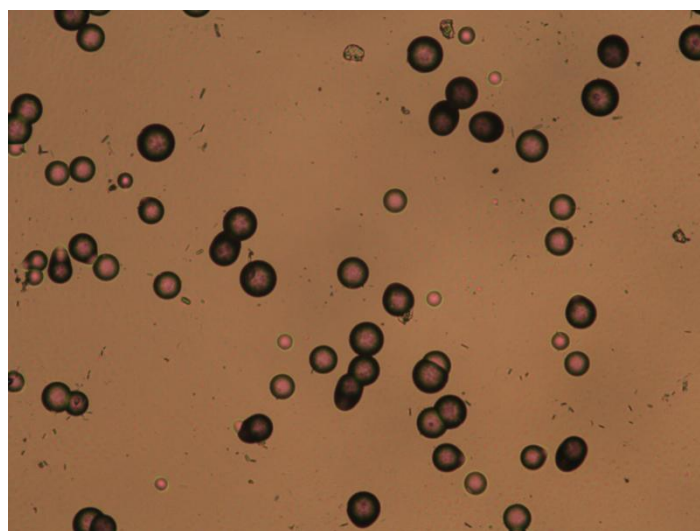
$\rho_{(0)}$ = densidade de traços observada antes da exposição,

$\rho_{(t)}$ = densidade após a exposição ao radônio.

O tratamento, após a irradiação, é feito mediante um ataque químico com NaOH (hidróxido de sódio) em alta temperatura em banho térmico

termostatizado (MIRANDA, 2009). A contagem do número de traços por unidade de campo no SSNTD é realizada em microscópio óptico com um aumento de, no mínimo, 40 vezes (Figura 10). As imagens dos campos de traços (Figura 10) são digitalizadas por meio de uma câmera digital e armazenadas em um computador com microprocessador para posterior tratamento dos dados (MIRANDA, 2009).

Figura 10 – Detalhe de um detector CR-39 exposto a um ambiente com ^{222}Rn após revelação (aumento de 100 vezes).



Fonte: Próprio autor.

2.6. Emissão de radônio

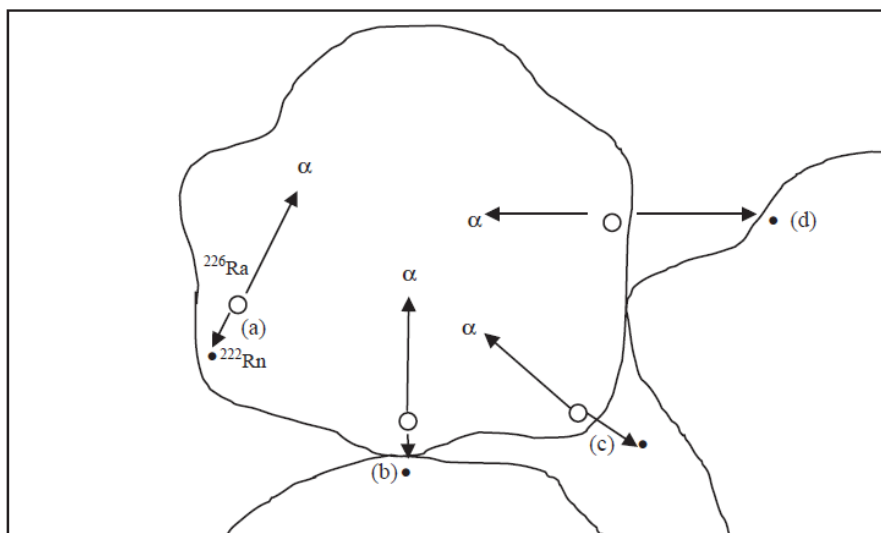
A emissão de ^{222}Rn pode ser definida como a fuga do gás após o decaimento de átomos de ^{226}Ra do interior do grão para os espaços porosos no material (SAKODA et al., 2011). Parte do radônio gerado no interior dos grãos migra para o espaço intergranular, enquanto parte dos átomos de radônio é retida no interior dos grãos. A porção que migra é denominada Fração Emanada (FE), Coeficiente de Emissão (CE) ou Poder de Emissão (PE) conforme a denominação de Sakoda et al. (2011). FE está relacionada com o número de núcleos de radônio produzidos e os núcleos emanados, sendo

expressa como uma porcentagem do total de produção do radônio (PRZYLIBSKI, 2000). Em outras palavras, a Fração Emanada também se refere à razão entre o número de átomos de radônio livres entre os espaços dos poros e o número total de átomos formados (FERRY et al., 2002).

Várias equações têm sido desenvolvidas para o cálculo de FE, porém elas são geralmente dependentes de resultados de experimentos realizados em condições de laboratório e envolvem parâmetros que dificultam ou impossibilitam a determinação em condições de campo. Com isso, a FE de um sistema natural pode ser apenas obtida por aproximação (PRZYLIBSKI, 2000).

A emanção é regida primeiramente pela difusão de radônio no interior do grão. Contudo, devido à baixa capacidade de difusão do radônio no interior do cristal (coeficiente 10^{-31} - 10^{-69} m.s⁻¹), o recuo alfa é mais relevante para a emanção. A Figura 11 mostra o evento do decaimento do ²²⁶Ra no interior do cristal e os processos de transporte sofridos pelo ²²²Rn, sem que haja a emanção. No evento (a) Rn é gerado, sofre o recuo alfa, porém, como o Ra está longe da superfície do cristal, o gás gerado não pode escapar. No evento (b) o recuo alfa ocorre na superfície do cristal, mas o átomo de Rn gerado penetra no cristal vizinho e não é emanado. No evento (c) o recuo alfa é absorvido por um líquido e o átomo de Rn é difundido, enquanto no evento (d), durante o recuo alfa, o átomo gerado sai do cristal, passa por outro meio e é suficientemente energético para que o Rn fique preso no cristal vizinho (GAVER; BASKARAN, 2004).

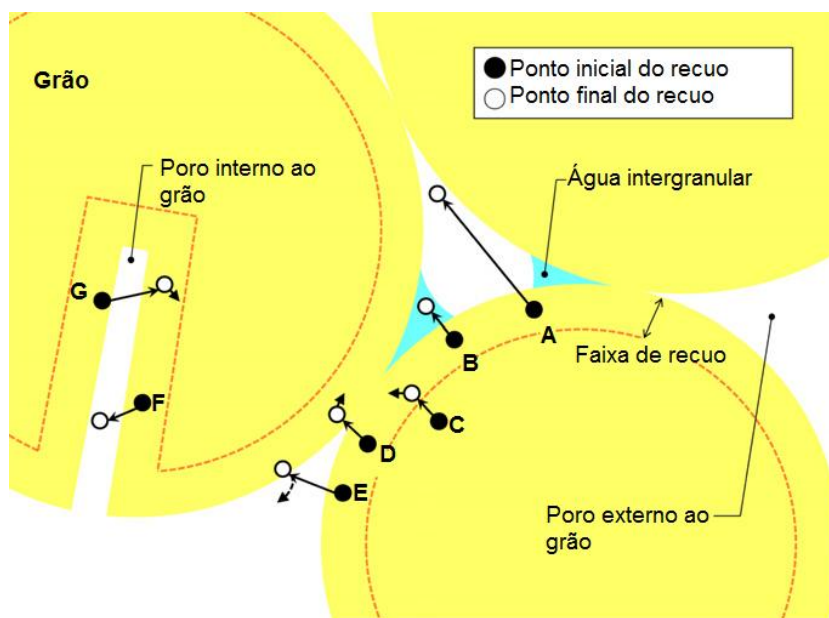
Figura 11 - Recuo alfa nos grânulos (cristal) de mineral sem a emissão de radônio.



Fonte: Gaver e Baskaran (2004), modificado de Tanner (1978).

Contudo, o radônio gerado após o recuo alfa pode ser emanado. Na Figura 12 podem ser observados alguns eventos em que radônio consegue sair do cristal e causar a emissão. Nos eventos A, B, E e F da Figura 12 ocorre a emissão do ^{222}Rn após o núcleo ter sido gerado pelo ^{226}Ra . Em A o recuo alfa ocorre e o núcleo gerado se posiciona entre os grãos. No evento B o gás é gerado e se desloca para a água presente entre os grãos se difundindo mais facilmente e emanando. Em E, o núcleo de radônio gerado se choca com o grão vizinho, porém não fica preso nele, enquanto no evento F o núcleo de radônio gerado sofre recuo alfa e é direcionado ao microporo, migrando para os poros externos para sofrer emissão. Os eventos C e D correspondem à não emissão de radônio, também descritos na Figura 11. Já no evento G da Figura 12, radônio é gerado, sofre o recuo alfa e, tendo energia de recuo suficiente, o gás atravessa o microporo e penetra novamente no grão, sendo impedido de emanar.

Figura 12 - Recuo alfa regendo a emissão do radônio.



Fonte: Modificado de Sakoda et al. (2011).

Segundo Moore e Moore (1984), o mecanismo de recuo alfa (Figura 12) é responsável pela introdução de ^{222}Rn e ^{220}Rn entre os poros formados pelos grânulos, por onde se difunde para fora da estrutura intergranular, não sofrendo influência significativa da variação da temperatura. Contudo, para Gaver e Baskaran (2004), a FE é mais elevada para minerais que não sofreram aquecimento e menor para os minerais que foram aquecidos à temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesse caso, o aumento da temperatura afeta os traços de recuo gerados no cristal, reduzindo os caminhos preferenciais para a emissão de radônio.

De acordo com Gaver e Baskaran (2004), quando um átomo de ^{226}Ra sofre decaimento radioativo, a energia de recuo é aproximadamente 100 keV , gerando deslocamento de cerca de 40 nm na maioria dos minerais. Amiin e Raman (1986) encontraram valores de recuo de 35 nm em argilas e 95 nm na água. Já Semkow (1990) encontrou valor de recuo de 64.000 nm no ar.

2.6.1. Emissão em um grânulo esférico

Considerando a geração de radônio em um grânulo de forma esférica, a FE pode ser descrita pelas seguintes expressões:

(a) Para ^{226}Ra uniformemente distribuído no grão:

$$\frac{\text{Ra} \propto V}{\text{Rn} \propto S} \rightarrow \text{FE} \propto \frac{S}{V} \propto \frac{1}{d} \quad (8)$$

(b) Para ^{226}Ra distribuído na superfície do grão:

$$\frac{\text{Ra} \propto S}{\text{Rn} \propto S} \rightarrow \text{FE} \sim \text{constante} \quad (9)$$

em que Ra e Rn correspondem à quantidade de rádio no grão e de radônio emanados, respectivamente. V é o volume do grão, S é a superfície específica do grão e FE é a Fração de Radônio Emanado, enquanto d é o diâmetro do grânulo.

A FE em um grânulo com ^{226}Ra uniformemente distribuído é diretamente proporcional à área da superfície do grão. O número de núcleos de ^{226}Ra é diretamente proporcional ao volume do grão. Como a FE é inversamente proporcional ao diâmetro do grão perfeitamente esférico e o volume é diretamente proporcional tanto ao diâmetro do grão quanto à concentração de Ra, ao aumentar-se o tamanho do grão, a FE diminui devido ao baixo alcance do recuo alfa, que não permite o transporte para fora do grão.

Nos grãos com Ra distribuído em sua superfície, a Fração de Radônio Emanado independe do diâmetro do grão. Nesse caso, a emissão de Rn depende apenas da área superficial do grão, assim como do número de

núcleos de Ra. Desse modo, a Fração de Radônio Emanado é praticamente constante, independentemente do tamanho do grão.

As equações de Fração de Radônio Emanado para outras situações estudadas por Sakoda et al. (2011) estão apresentadas abaixo:

(c) Para ^{226}Ra uniformemente distribuído no interior do cristal

$$F_{uniforme} = \frac{3R}{2d} - \frac{1}{16} \left(\frac{2R}{d} \right)^3 \quad (10)$$

(d) Para ^{226}Ra distribuído na superfície do cristal

$$F_{superficial} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{R}{d} \right) \quad (11)$$

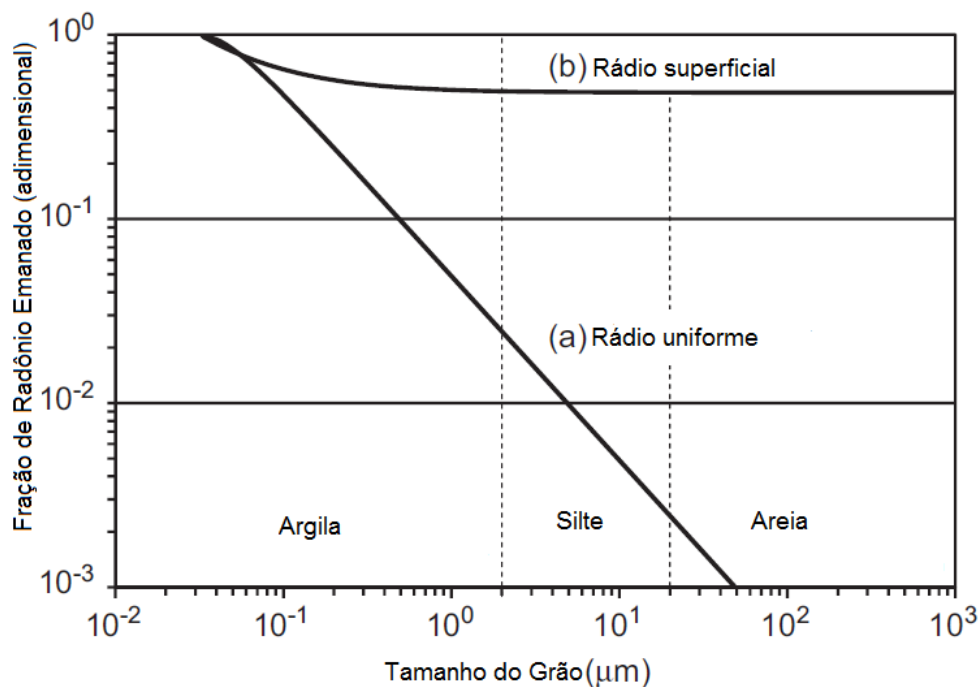
em que,

R = comprimento do recuo alfa (μm)

d = diâmetro do grão (μm)

O uso do modelo da Fração de Radônio Emanado é mostrado na Figura 13. A linha (a) é referente a grãos maiores que $10 \mu\text{m}$, cuja emissão de radônio não é significativa e FE é inversamente proporcional ao tamanho do grão. A fração emanada é pequena devido ao baixo poder de penetração do recuo nos sólidos, aproximadamente poucas dezenas de nanômetros. No caso da linha (b) da Figura 13, em que ^{226}Ra está na superfície do grão, a FE decresce inicialmente até atingir um valor constante de 0,5 que, mesmo com o aumento do tamanho do grão, não se altera (SAKODA et al., 2011).

Figura 13 - Relação teórica entre a Fração do Radônio Emanado com o diâmetro da partícula e a distribuição de homogeneidade de rádio no grão esférico.



Fonte: Modificado de Sakoda et al. (2011)

2.7. Modelo de transporte de radônio na Interface solo/atmosfera

O coeficiente de difusão de um gás quantifica sua habilidade em mover-se com um gradiente de concentração do ambiente com maior concentração para o de menor concentração. Esse parâmetro é controlado pela porosidade e pela permeabilidade do meio (NACULA et al., 2009). O transporte de radônio em materiais porosos é descrito pela equação generalizada de continuidade (Equação 12), com inclusão de quatro processos básicos, isto é, geração, decaimento, difusão e convecção (MUJAHID et al., 2005).

$$\frac{dN}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \cdot \nabla^2 N(z, t) - \nabla^2 J - \lambda \cdot N(z, t) + \phi \quad (12)$$

em que,

N = Número de radônio entre os poros (Bq/m³);

D = coeficiente de difusão (m²/h), expressando o fluxo de gás por unidade de material como um todo;

ε = Porosidade;

λ = constante de decaimento do radônio;

ϕ = taxa de produção de radônio;

$J = cv$ = densidade do fluxo de transporte do gás sendo o fluxo representado por v ;

Z = profundidade (m);

t = tempo (h).

Com a suposição de um modelo não convectivo ($J = 0$), que é o que ocorre nos solos, a equação de transporte de radônio é descrita pela lei de Fick (HAZIN, 1990; WILKENING, 1990; COSMA et al., 2001; MUJAHID et al., 2005):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \cdot \nabla^2 N(z, t) - \lambda \cdot N(z, t) + \phi \quad (13)$$

Para a solução da Equação (13), as seguintes condições de contorno devem ser obedecidas:

$$N(z, t) = \begin{cases} N(z = 0, t) = N(0, t) = N_0 \\ N(z = \infty, t) = N(\infty, t) = 0 \end{cases} \quad (14)$$

Além disso, a solução da equação é dada em estado estacionário ($\frac{dN}{dt} = 0$) e ignorando-se a produção de R_n no meio de transporte, pois a fonte externa tem maior taxa de exalação:

$$0 = \frac{D}{\varepsilon} \cdot \nabla^2 N(z, t) - \lambda \cdot N(z, t) \quad (15)$$

$$\nabla^2 N(z, t) = -\frac{\varepsilon \cdot \lambda}{D} \cdot N(z, t) \quad (16)$$

Levando em conta a difusão unidimensional, tem-se que:

$$\frac{\partial^2 N(z, t)}{\partial z^2} = -\frac{\varepsilon \cdot \lambda}{D} \cdot N(z, t) \quad (17)$$

Como solução da equação diferencial, tem-se a Equação 18:

$$N = N_0 \cdot \exp \left[-\left(\frac{\varepsilon \cdot \lambda}{D} \right)^{1/2} \cdot z \right] \quad (18)$$

em que,

N = Número de átomos de radônio a uma profundidade z ;

N_0 = Número de átomos de radônio da fonte geradora.

Outro fator importante relacionado à difusão é o comprimento de difusão (l_0) dado pela Equação 19 (SAKODA et al., 2011).

$$l_0 = \left(\frac{D}{\varepsilon \cdot \lambda} \right)^{1/2} \quad (19)$$

O comprimento de difusão é dado de tal maneira que $N/N_0 = e^{-1}$, ou seja, o número de átomo de radônio na profundidade l_0 é aproximadamente três vezes menor que a inicial.

3. CARACTERIZAÇÃO RADIOMÉTRICA E QUÍMICA DO FOSFORITO URANÍFERO DA RMR

Para ampliar o conhecimento sobre a concentração de atividade do precursor de ^{222}Rn em áreas situadas na parte norte da Região Metropolitana do Recife (RMR), este capítulo objetivou a determinação de ^{226}Ra por Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR em amostras de fosforito de furos de sondagem realizados na RMR. As mesmas amostras foram submetidas a tratamento químico e posterior análise por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – EAAC para a quantificação de fósforo visando estudar a correlação entre ^{226}Ra e fósforo nas rochas e nortear os estudos de exalação de radônio no solo.

3.1. Experimental

3.1.1. Área de Estudo

No período entre os anos de 1960 e 1980 várias pesquisas foram executadas pelo DNPM/CPRM, por meio de furos de sondagem, para caracterizar a camada de fosforito uranífero (SOUZA, 2006). A perfilagem também possibilitou avaliar a continuidade da camada ao longo da Bacia Paraíba (FONSECA NETO, 1979). Os perfis desses furos, posteriormente à coleta, foram seccionados, catalogados e armazenados na Litoteca do DNPM-PE (Departamento Nacional de Produção Mineral em Pernambuco). Os perfis IG-01, IG-02, IG-03, PL-01 e PL-03 foram pesquisados com o auxílio de cintilador sólido portátil (SOUZA, 2006) para a seleção das amostras de rochas de fosforitos uraníferos (Figura 14).

3.1.2. Determinação de ^{226}Ra por EGAR

A concentração de atividade de ^{226}Ra nas amostras de rocha foi realizada por EGAR a partir da determinação de concentração de atividade de seus radionuclídeos-filhos, ^{214}Pb e ^{214}Bi , assumindo-se equilíbrio secular. Esta técnica baseia-se na detecção da radiação gama emitida pelos diversos radionuclídeos presentes, seguida pela quantificação dos fótons emitidos em função de sua energia e identificação dos radionuclídeos, por meio das energias gama características (CEMBER; JOHNSON, 2009). A auto-absorção da radiação gama pela amostra, a interferência da radiação de fundo e a eficiência de detecção influenciam grandemente os resultados analíticos (MELQUIADES; APPOLONI, 2002).

Para este estudo, 12 amostras de rochas foram selecionadas dos perfis mostrados na Figura 14. Após secagem e cominuição, alíquotas de aproximadamente 15 g foram diretamente pesadas em recipientes cilíndricos vedados hermeticamente com cola de silicone (Figura 15). Para avaliar a qualidade do procedimento analítico, o material de referência NIST-694 ("Phosphatic rock", produzido pela "National Institute of Standards and Technology"- NIST) foi analisado juntamente com as amostras. Para a correção da influência da radiação de fundo, um branco analítico também foi analisado por EGAR.

Figura 15 – Geometria cilíndrica para análise radiométrica.



Fonte: Próprio autor

Os recipientes contendo as amostras e o material de referência foram armazenados em condições controladas de temperatura (24 °C) e umidade

relativa (60 %) por um período de 21 dias para que ^{226}Ra e seus descendentes de meia-vida curta atingissem o equilíbrio secular. A radioatividade natural foi medida por 80.000 segundos para as amostras e material de referência com auxílio de detector de Germânio Hiperpuro (HPGe), modelo GC3018, fabricado pela Canberra®, com 30% de eficiência relativa e 1,6 keV de resolução (FWHM) no fotopico 1.332,50 keV do ^{60}Co , alimentado pelo sistema digital DSA1000 de alta voltagem e amplificação (Figura 16), também produzido pela Canberra®. Já para o branco analítico, a duração da medição foi de 1.000.000 segundos, para minimizar a incerteza analítica.

Figura 16 - Sistema de Espectrometria Gama de Alta Resolução.



Fonte: Próprio autor

Para a obtenção dos resultados do ^{226}Ra , foram utilizadas as energias de 295,22 keV e 351,93 keV, para ^{214}Pb , com probabilidades de emissão de 18,42 % e 35,60%, respectivamente. Para ^{214}Bi , fez-se uso das energias de 609,22 keV e 1.120,29 keV, com probabilidade de emissão de 45,49% e 14,92%, respectivamente. Para a construção da curva de eficiência do sistema de detecção, foram adicionadas a um material geológico do tipo solo atividades

conhecidas de ^{241}Am , ^{133}Ba , ^{137}Cs e ^{152}Eu . O ajuste polinomial foi realizado no programa de computador Genie 2000 da Canberra (PAIVA et al., 2015).

A incerteza analítica foi estimada a partir da combinação das fontes de incerteza do Tipo I relativas às constantes físicas, curva de eficiência e pesagem e a do Tipo II referente à deconvolução dos espectros gama (ELLISON; WILLIAMS, 2011). As incertezas analíticas combinadas foram expandidas em nível de 95% de confiança. Todos os cálculos foram realizados em planilha do Microsoft Excel 2011.

Os resultados da análise do material de referência indicaram boa qualidade do procedimento analítico uma vez que os erros relativos foram inferiores a 15 %, com todos os cálculos realizados em planilha do Microsoft Excel.

3.1.3. Determinação da concentração de fósforo por EAAC

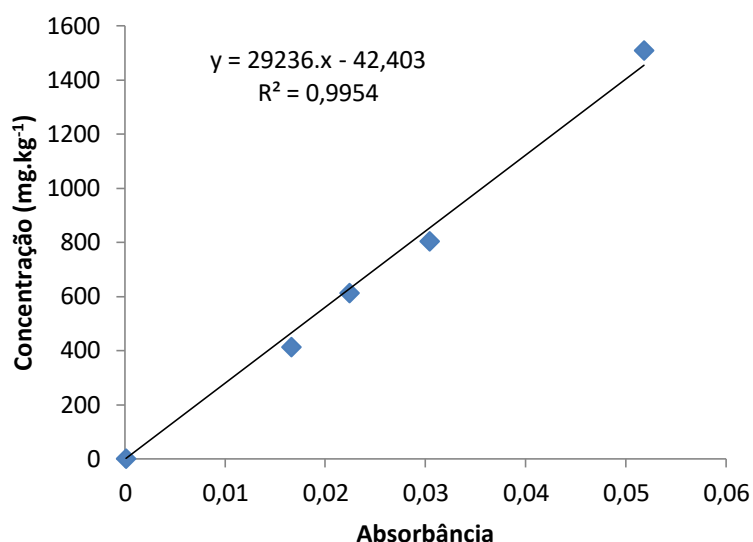
Em todas as amostras analisadas (em triplicata) por EGAR, também foi quantificado o elemento químico fósforo (P) por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAAC). O material de referência certificado SRM 694 "Phosphate Rock", Western, produzido pelo "National Institute of Standards and Technology" – NIST, foi analisado juntamente com as amostras. Porções-teste de 0,5 g das amostras e do material de referência certificado foram submetidos ao procedimento de digestão ácida modificado a partir do Método USEPA-3052 "*Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*" (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996). Resumidamente, o procedimento consistiu da adição de ácidos nítrico, fluorídrico e clorídrico e aquecimento em micro-ondas, com diluição final de aproximadamente de 40 vezes em ácido nítrico 2% (v/v) (SILVA NETO, 2015). Tal procedimento é necessário, pois a EAAC é baseada na absorção de radiação pelo analito de interesse na amostra atomizada. A atomização em chama se dá por meio da nebulização da amostra solubilizada em meio ácido por um fluxo oxidante gasoso misturado com um combustível gasoso. As condições analíticas para a determinação de P por EAAC foram:

- corrente da lâmpada: 10 mA

- gás combustível: acetileno 5.0
- tipo de chama: redutora
- suporte: óxido nítrico 5.0

Para a curva analítica, foi empregada a solução-padrão Merck (10.000 mg.L⁻¹) em concentrações conhecidas e variadas de 0 mg.L⁻¹ a 1.500 mg.L⁻¹, conforme mostra a Figura 17.

Figura 17 - Curva de calibração utilizada na determinação de fósforo por EAAC.



Fonte: Próprio autor.

A incerteza analítica foi estimada a partir da combinação das fontes de incerteza do Tipo I relativas à pesagem e diluição e a do Tipo II referente à precisão (ELLISON; WILLIAMS, 2011). As incertezas analíticas combinadas foram expandidas em nível de 95% de confiança. Todos os cálculos foram realizados em planilha do Microsoft Excel[®] 2011.

3.2. Resultados e discussão

As concentrações de atividade de ²²⁶Ra e os teores de fósforo determinados nas amostras de rochas estão descritos na Tabela 3. Os valores de concentração de atividade do rádio-226 variaram de 180 Bq.kg⁻¹ a

2.600 Bq.kg⁻¹, com valor médio de 927 Bq.kg⁻¹ e desvio padrão de 921 Bq.kg⁻¹. Os valores para fósforo variaram de 5.100 mg.kg⁻¹ a 264.000 mg.kg⁻¹ tendo média aritmética de 53.037 mg.kg⁻¹ e desvio padrão de 55.571 mg.kg⁻¹. As maiores concentrações de atividade ²²⁶Ra foram encontradas nos fosforitos dos perfis PL-03, IG-01 e IG-02. Com isso, solos da região possivelmente apresentariam maior emissão de ²²²Rn. Contudo, as maiores concentrações de fósforo foram obtidas nos perfis IG-01 e IG-02. Segundo Souza (2006), esses perfis são mais próximos da superfície.

Tabela 3 - Concentrações encontradas de fósforo e ²²⁶Ra em amostras de fosforitos encontrados nos furos coletados na RMR.

Ponto	Profundidade (metros)	²²⁶ Ra (Bq.kg ⁻¹)	P (mg.kg ⁻¹)
PL - 01	32,0	990 ± 80	25.000 ± 1.300
	33,0	640 ± 50	14.000 ± 1.400
	34,0	450 ± 40	16.800 ± 1.400
	35,0	180 ± 20	5.100 ± 300
PL - 03	n.i.	1.800 ± 140	47.900 ± 2.500
IG - 01	17,0	2.200 ± 170	264.000 ± 23.600
IG - 02	n.i.	2.600 ± 200	183.000 ± 9.100
	34,5	570 ± 70	21.000 ± 4.000
IG-03	35	540 ± 70	10.000 ± 2.000
	35,5	400 ± 60	13.500 ± 900
	36,0	400 ± 60	19.000 ± 2.000
	36,5	360 ± 50	17.000 ± 3.000

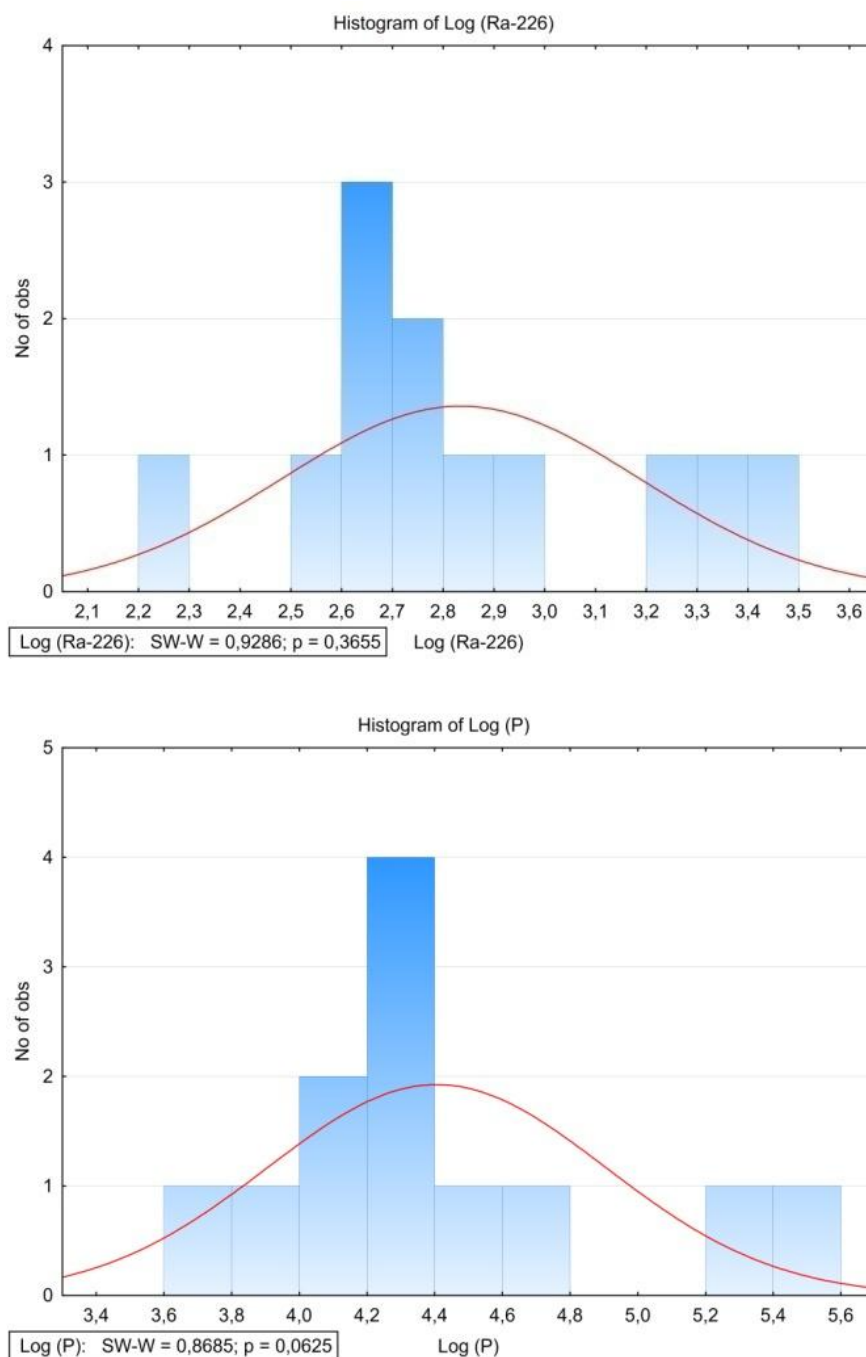
n.i. = não identificado

Fonte: Próprio autor.

Com elevados coeficientes de variação na ordem de 100%, os dados de ²²⁶Ra e fósforo não apresentaram distribuição normal em nível de 95% de confiança ($P_{Ra} < 0,05$; $P_{fósforo} < 0,05$). Desse modo, as respectivas médias geométricas para fósforo e ²²⁶Ra foram usadas, correspondendo a 25.147 mg.kg⁻¹ e 677 Bq.kg⁻¹, respectivamente.

Após a transformação logarítmica, os dados apresentaram distribuição aproximada à normalidade em nível de 95% de confiança ($P_{Ra} = 0,34$; $P_{fósforo} = 0,06$) de acordo com a Figura 18.

Figura 18 - Distribuição dos dados transformados por função logarítmica para os resultados de ^{226}Ra e fósforo encontrados nas amostras de fosforitos.

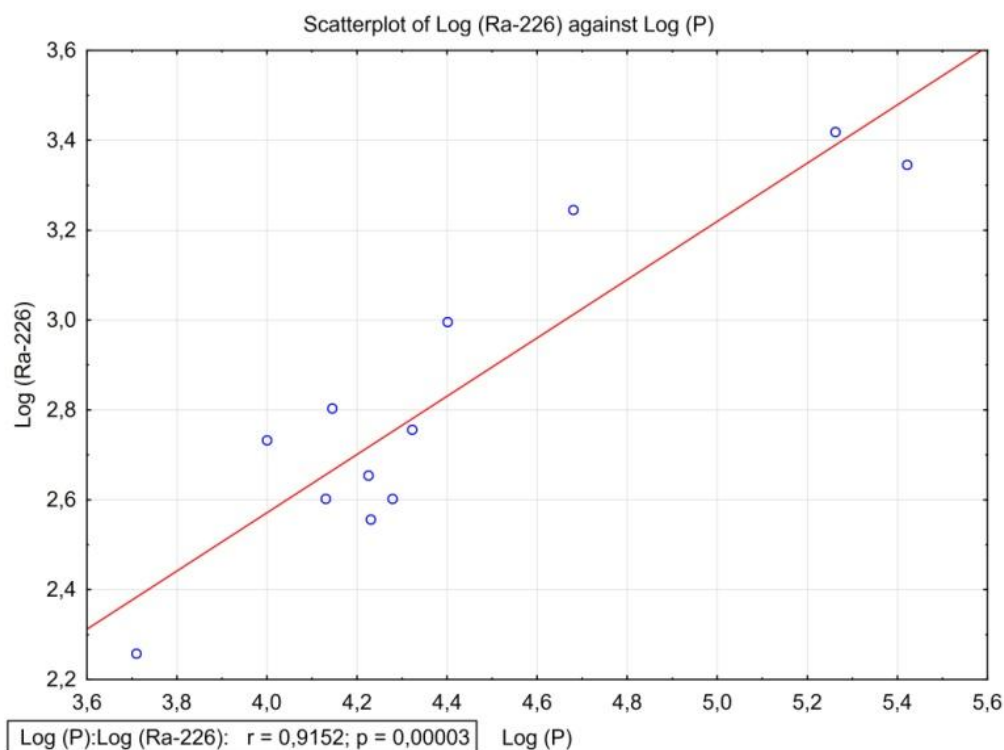


Fonte: Próprio autor.

Com resultados normalizados, observou-se forte correlação positiva entre os dados de ^{226}Ra e fósforo em nível de 95% de confiança, como mostra a Figura 19. O logaritmo do teor de P_2O_5 (fosfato), segundo SAAD (1973), possui uma correlação positiva com o logaritmo das concentrações de atividade de

^{238}U . Como consequência, teores mais elevados de fósforo foram associados à maior concentração dos radionuclídeos-filhos da série radioativa do ^{238}U .

Figura 19 - Correlação entre o logaritmo na base 10 das concentrações de atividade de ^{226}Ra e teores de fósforo determinados nas amostras de fosforito.



Fonte: Próprio autor

3.3. Conclusão parcial

Tendo em vista que foi identificada uma relação linear positiva entre o teor de fósforo e a concentração de atividade de ^{226}Ra para dados normalizados, a exalação de ^{222}Rn tende a ser aumentada nos solos da Região Metropolitana do Recife, principalmente nos locais em que o fosforito está mais próximo da superfície. Esses achados reforçam a necessidade de um estudo mais aprofundado dos parâmetros de transporte de radônio nos solos da região.

4. CÂMARA PARA CALIBRAÇÃO DE SISTEMAS DE DETECÇÃO DE RADÔNIO-222

Para a medição de ^{222}Rn com adequado nível metrológico, é indispensável o uso de equipamentos calibrados. Assim, o presente capítulo objetivou a dupla verificação de sistema de detecção de radônio-222 utilizados neste trabalho a partir de construção da câmara de calibração RN1-CRCN para medidores de concentração de atividade de ^{222}Rn . Nos primeiros ensaios, realizou-se a comparação entre as medições da concentração de atividade de ^{222}Rn do detector modelo AlphaGUARD com rastreabilidade garantida pelo fabricante e o modelo de predição para a distribuição do gás radioativo no interior da câmara. Em seguida, os ensaios realizados na câmara RN1-CRCN permitiram a aferição do detector modelo RAD7, comparando-se com os dados do modelo de predição de radônio. Este detector foi utilizado em ensaios de laboratório para a determinação dos parâmetros de transporte do ^{222}Rn nos solos da RMR simultaneamente com o detector alphaGUARD.

4.1. Experimental

4.1.1. Câmara de calibração RN1-CRCN para detectores de ^{222}Rn

A construção da câmara de calibração foi baseada nos estudos desenvolvidos por Shweikani e Raja (2005). A câmara possui dimensão externa de 100 cm de comprimento, 85 cm de largura e 100 cm de altura, resultando em volume útil de $814,42 \text{ L} \pm 0,76 \text{ L}$ (Figura 20). A câmara foi construída com três aberturas para facilitar seu uso:

- a primeira, na parte lateral da câmara, dotada de luva de látex que possibilita o acesso ao espaço interno sem que seja necessário retirar o radônio do interior, reduzindo a exposição do operador ao radônio presente na câmara;

- a segunda, localizada na face superior da câmara, dá acesso a uma segunda câmara de forma cilíndrica, que permite a colocação de equipamentos no interior da câmara;
- a terceira, na parte inferior da câmara, abertura dá acesso ao motor e ao sistema responsável pelo isolamento da câmara secundária e aos ventiladores, que garantem a homogeneização do ar do sistema.

Figura 20 - Câmara de calibração construída no CRCN-NE.



Fonte: Próprio autor.

A câmara possui uma válvula de entrada do gás gerado por uma fonte de ^{226}Ra e outra de saída, ligada ao sistema de exaustão, que não permite o aumento da concentração de ^{222}Rn no laboratório. Além disso, a câmara possui cinco válvulas para acoplamento de detectores do tipo Célula de Lucas e duas conexões para detectores funcionando em modulo fluxo. No modulo fluxo, o sistema de detecção que vai ser testado faz uma amostragem de ar do interior da câmara, faz a determinação do radônio presente nessa amostra, e retorna o material para o interior da câmara. Vale ressaltar que a câmara foi duplamente verificada a partir do modelo teórico e do detector AlphaGUARD, enquanto o

detector RAD7 foi aferido para a garantia de qualidade das medições de ^{222}Rn nos demais ensaios.

4.1.2. Modelo teórico utilizado nas aferições

A concentração teórica dentro da câmara de radônio é determinada pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{dC_{Rn}}{dt} = \lambda_{Rn} \cdot A_{Ra} - \lambda_{Rn} \cdot C_{Rn(t)} - \frac{q_1}{V} \cdot C_{Rn(t)} \quad (20)$$

em que,

λ_{Rn} = constante de decaimento do ^{222}Rn ;

A_{Ra} = atividade da fonte de ^{226}Ra (105 KBq);

$C_{Rn(t)}$ = concentração de ^{222}Rn no interior da câmara em função do tempo;

q_1 = fluxo de ar que passa através da fonte,

V = Volume da câmara (814,42 L).

A taxa de crescimento de Rn no interior da câmara é dependente do radônio gerado pela fonte de rádio ($\lambda_{Rn} \cdot A_{Ra}$), da taxa de decaimento de ^{222}Rn ($-\lambda_{Rn} \cdot C_{Rn(t)}$) e o ar que é injetado na câmara e altera a concentração de atividade no interior da câmara ($-\frac{q_1}{V} \cdot C_{Rn(t)}$).

Em estado estacionário ($\frac{dC_{Rn}}{dt} = 0$), a equação diferencial tem a seguinte solução:

$$C_{sat} = C_{Rn(t \rightarrow \infty)} = \frac{\lambda_{Rn} \cdot A_{Ra}}{\lambda_{Rn} + \frac{q_1}{V}} \quad (21)$$

Como solução da equação diferencial (20) é encontrada a seguinte resposta:

$$C_{Rn(t)} = C_{sat} \cdot (1 - e^{-\lambda_e \cdot t}) \quad (22)$$

em que,

C_{sat} = concentração de saturação de Rn na câmara;

λ_e = constante efetiva de decaimento,

t = tempo de arraste do radônio produzido pela fonte de ^{226}Ra .

A constante efetiva de decaimento λ_e leva em consideração a entrada e a saída de ar contendo o ^{222}Rn , sendo dada por:

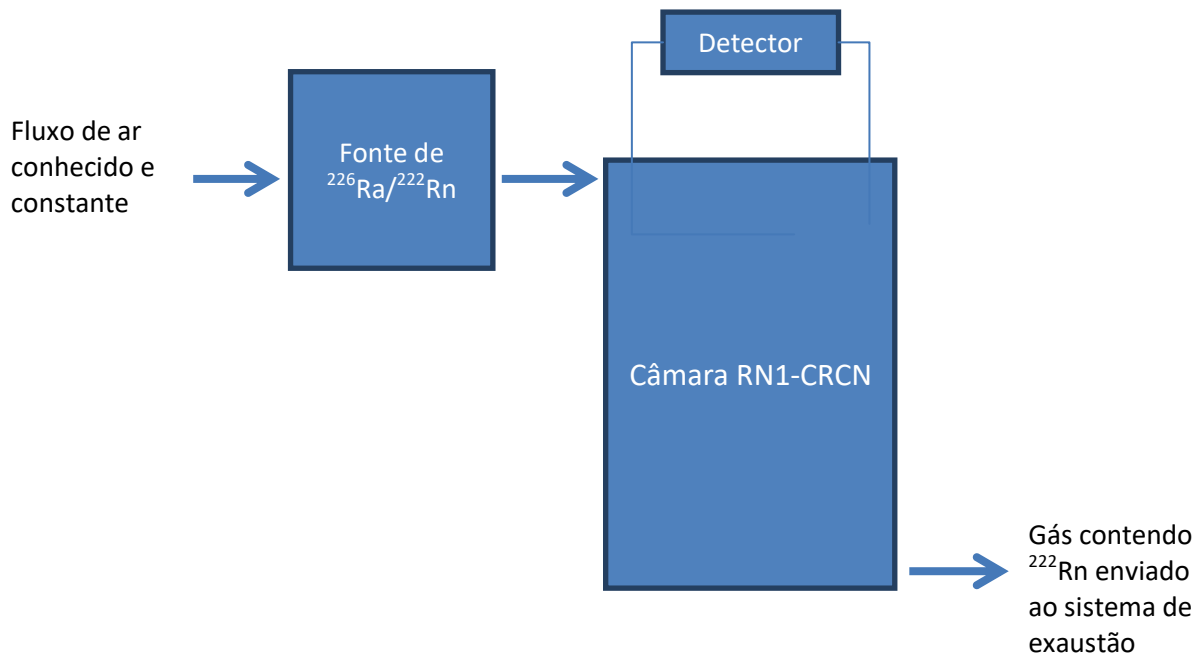
$$\lambda_e = \lambda_{Rn} + \frac{q_1}{V} \quad (23)$$

Com isso, foi modelada a concentração de atividade de ^{222}Rn na condição de saturação correspondente a 99 % e o tempo necessário para atingir essa condição, ambos os parâmetros definidos pelo fluxo de arraste. Além disso, o crescimento de radônio no interior da câmara foi modelado em função do tempo e do fluxo de arraste.

4.1.3. Dupla verificação do modelo teórico

Nos primeiros ensaios, foi realizada a comparação entre valores de concentração de atividade de ^{222}Rn medidos pelo detector AlphaGUARD e o modelo de predição para radônio no interior da câmara RN1-CRCN. Para isso, utilizou-se de fonte de ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1.600$ anos) com atividade de 105 kBq, modelo PYLON RN-1025-100, Pylon Eletronics, Canadá, com taxa de produção constante de ^{222}Rn . O gás foi arrastado da fonte através de um fluxo constante de ar para o interior da câmara. O ar do interior da câmara foi direcionado para o sistema de exaustão de modo a manter a pressão constante na câmara. Durante esse processo, o detector AlphaGUARD monitorou constantemente o crescimento do radônio no interior da câmara a partir do arranjo experimental da Figura 21.

Figura 21 - Arranjo experimental para a verificação do modelo teórico para calibração de detectores de radônio na câmara RN1-CRCN



Fonte: Próprio autor

Por meio da Equação 22, foi possível variar o fluxo de ar que atravessa a fonte de ^{226}Ra para a obtenção de concentrações de atividade em condições variadas de saturação. Os fluxos utilizados para este ensaio foram $0,9 \text{ L.min}^{-1}$ (A); $2,2 \text{ L.min}^{-1}$ (B); $2,6 \text{ L.min}^{-1}$ (C); $6,2 \text{ L.min}^{-1}$ (D); $8,5 \text{ L.min}^{-1}$ (E) e 12 L.min^{-1} (F) com as respectivas as concentrações de saturação de $13,2 \text{ Bq.L}^{-1}$ (A); $5,7 \text{ Bq.L}^{-1}$ (B); $4,9 \text{ Bq.L}^{-1}$ (C); $2,1 \text{ Bq.L}^{-1}$ (D); $1,5 \text{ Bq.L}^{-1}$ (E) e $1,1 \text{ Bq.L}^{-1}$ (F), respectivamente.

O Número E_n foi empregado para verificar a equivalência entre os resultados de concentração de atividade medidos pelo detector AlphaGUARD (Detector certificado) e o modelo teórico.

O Número E_n avalia a qualidade dos procedimentos analíticos conforme a ISO 13528 (2005), em que valores entre -1 e 1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

$$E_n = \frac{V_{\text{obt}} - V_{\text{ref}}}{\sqrt{U_{\text{obt}}^2 + U_{\text{ref}}^2}} \quad (24)$$

na qual,

V_{obt} = valor obtido do radionuclídeo;

V_{ref} = valor de referência constante do certificado de análise dos materiais de referência certificados;

U_{obt} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor obtido;

U_{ref} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor de referência.

Para isso, levou-se em consideração a diferença entre os resultados dos dois métodos, dividida pela soma quadrática das respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança. Neste caso, valores em

módulo ($|E_n|$) menores que um indicam a inexistência de diferenças significativas em nível de 95% de confiança.

4.1.4. Verificação do detector RAD7

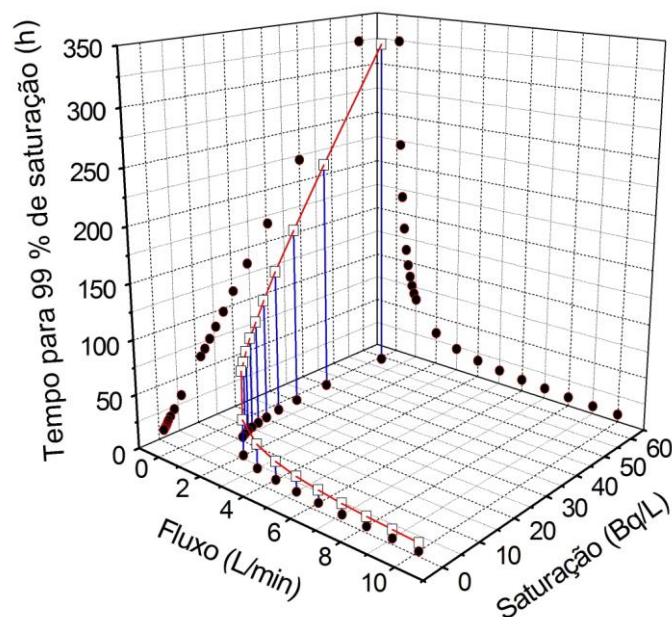
Neste ensaio, o mesmo arranjo experimental da Figura 23 foi utilizado com a substituição do detector AlphaGUARD pelo detector RAD7. Este detector foi utilizado em ensaios de laboratório para a determinação dos parâmetros de transporte do ^{222}Rn nos solos da RMR simultaneamente com o detector AlphaGUARD. Os fluxos utilizados para este ensaio foram $0,9 \text{ L.min}^{-1}$ (A); $2,2 \text{ L.min}^{-1}$ (B) e $2,6 \text{ L.min}^{-1}$ (C) com as respectivas concentrações de saturação de $13,2 \text{ Bq.L}^{-1}$ (A); $5,7 \text{ Bq.L}^{-1}$ (B) e $4,9 \text{ Bq.L}^{-1}$ (C), respectivamente.

4.2. Resultados e discussão

4.2.1. Modelos de saturação da concentração de atividade de ^{222}Rn

O modelo de saturação da concentração de ^{222}Rn para a câmara RN1-CRCN resultou no gráfico da Figura 20, que mostra o comportamento da concentração de saturação em função do fluxo de ar utilizado para o arraste do ^{222}Rn gerado pela fonte. Além disso, a Figura 22 mostra o tempo necessário para atingir 99 % da concentração de saturação, tendo em vista que a concentração de saturação é a concentração teórica que só seria atingida caso o tempo tendesse ao infinito ($t \rightarrow \infty$).

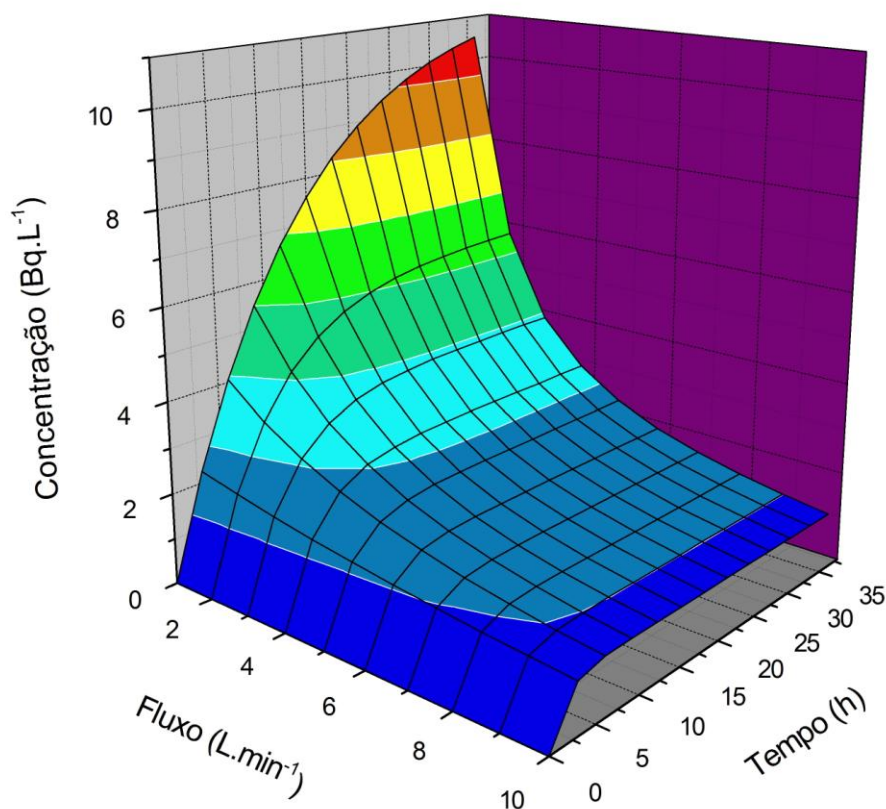
Figura 22 – Comportamento do modelo teórico ao relacionar os fluxos de arraste A, B, C, D, E e F, as concentração de atividade de ^{222}Rn nas condições de saturação e o tempo necessário para atingir 99 % da saturação



Fonte: Próprio autor.

Como ressaltado anteriormente, o modelo teórico demonstra o comportamento da concentração de radônio no interior da câmara em função do fluxo de arraste do radônio a partir da fonte de ^{226}Ra . Contudo, a concentração no interior da câmara não depende apenas do fluxo de arraste, mas também do tempo de crescimento da concentração do radionuclídeo na atmosfera. Para a câmara construída no CRCN-NE, pôde-se obter a curva de crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn baseada na Equação 20 (Figura 23).

Figura 23 - Modelo de crescimento de radônio no interior da câmara RN1—
CRCN em função do tempo e do fluxo de arraste.

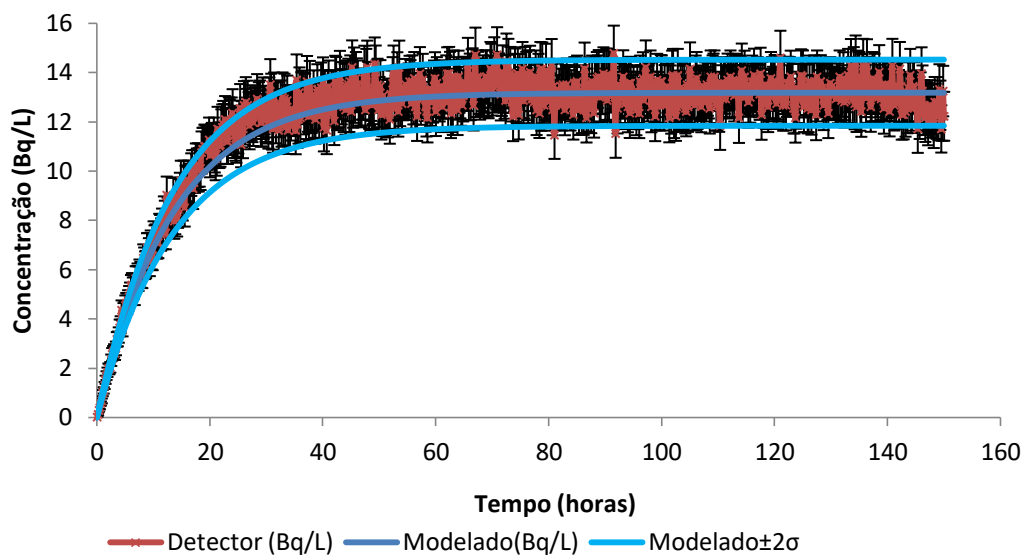


Fonte: Próprio autor.

4.2.2. Verificação do modelo teórico

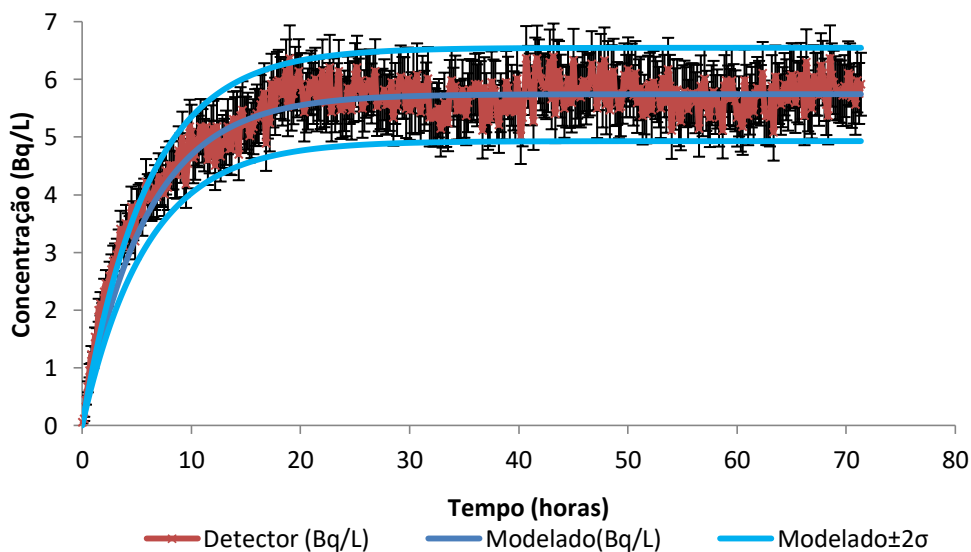
Nas Figuras 24 a 29 é possível verificar o crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com os respectivos fluxos de arraste de 0,9 L.min⁻¹ (Figura 24); 2,2 L.min⁻¹ (Figura 25); 2,6 L.min⁻¹ (Figura 26); 6,2 L.min⁻¹ (Figura 27); 8,5 L.min⁻¹ (Figura 28) e 12 L.min⁻¹ (Figura 29), assim como a comparação entre o modelo teórico com os resultados de medição do detector AlphaGUARD.

Figura 24 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 0,9 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.



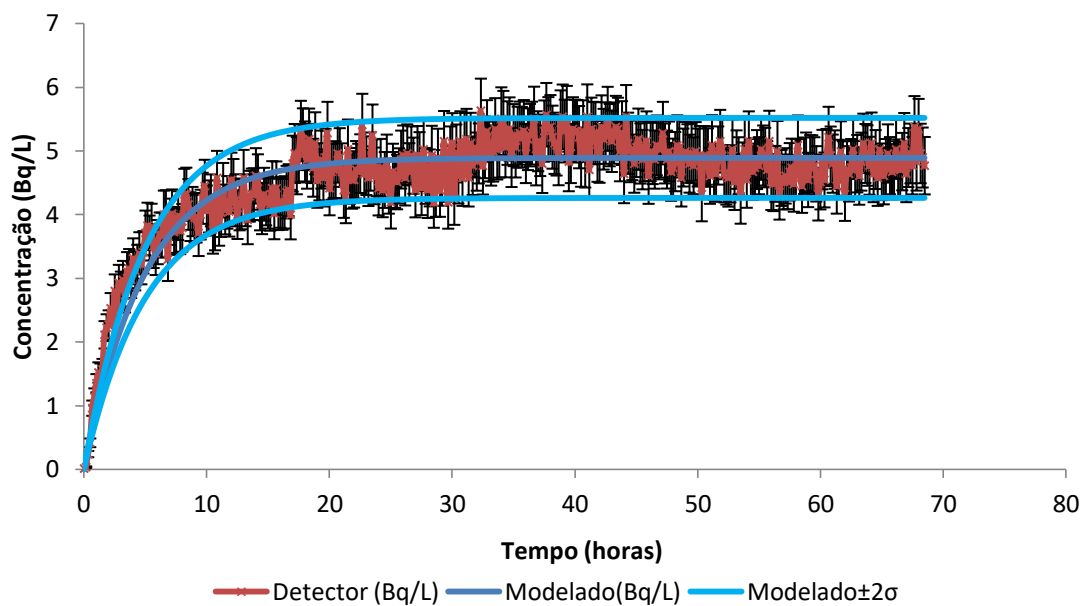
Fonte: Próprio autor

Figura 25 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 2,2 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.



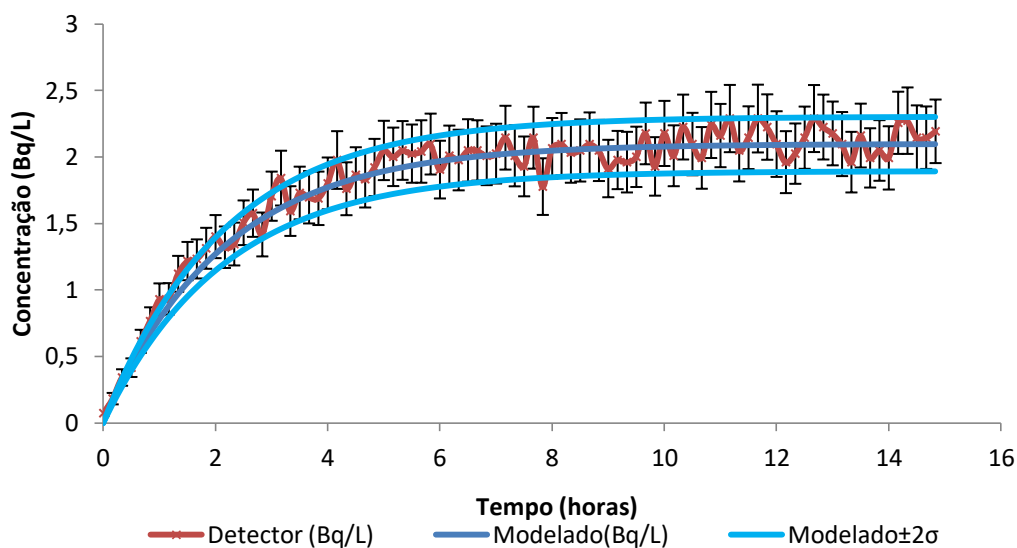
Fonte: Próprio autor.

Figura 26 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 2,6 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.



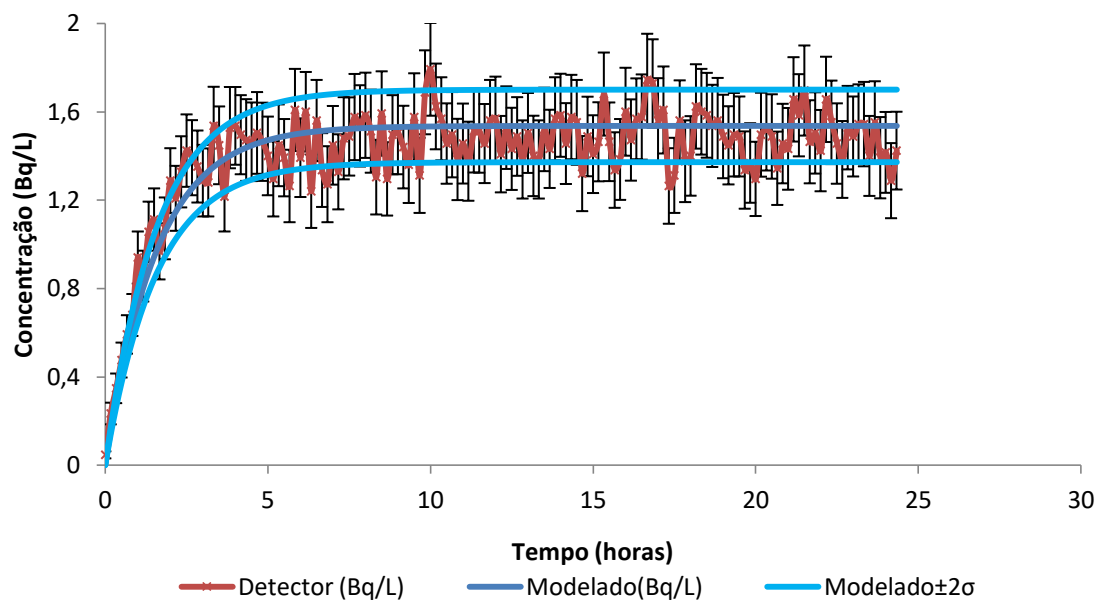
Fonte: próprio autor.

Figura 27 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 6,2 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.



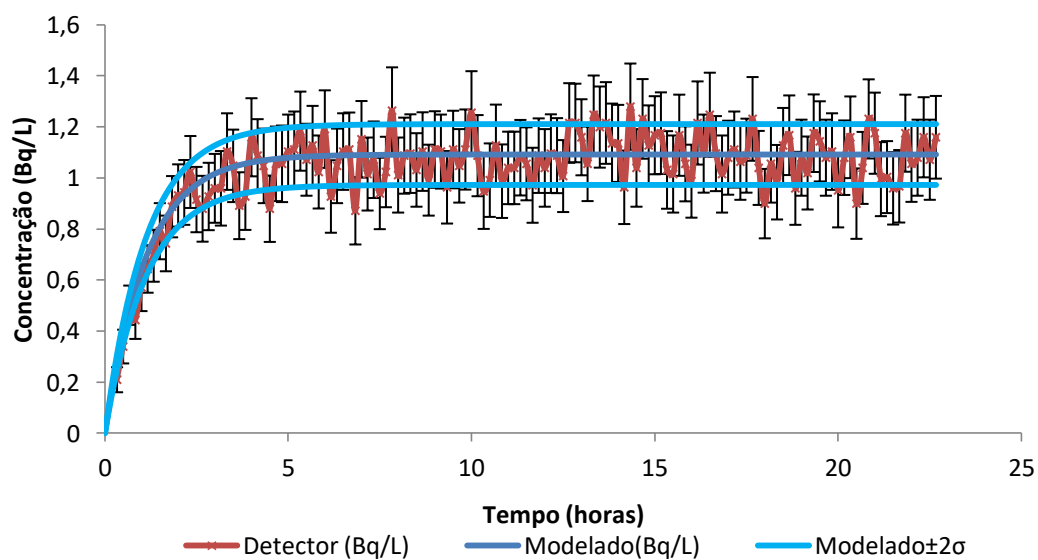
Fonte: Próprio autor.

Figura 28 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 8,5 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.



Fonte: Próprio autor.

Figura 29 - Crescimento das concentrações de atividade de ^{222}Rn no interior da câmara com o fluxo de ar de 12 L/min passando pela fonte de ^{226}Ra . Barras de erro referem-se as incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 4 resume os resultados da verificação do modelo teórico comparando-os com os resultados obtidos pelo detector AlphaGUARD. Analisando os resultados de verificação do modelo de predição de radônio no interior da câmara, foram observados erros relativos menores que 3,2% (Tabela 4). Considerando-se os valores do módulo do Número E_n menores que 1, o modelo de predição da concentração de atividade de ^{222}Rn utilizado na câmara RN1-CRCN produz resultados bastante semelhantes ao valores de fato medidos pelo detector AlphaGUARD, de modo a realizar a dupla verificação do modelo teórico e do detector AlphaGUARD para medições de concentração de atividade de ^{222}Rn . Na tabela 4 q_1 é o fluxo de arraste para a formação de uma concentração de saturação modelada (C_{sat}) que é avaliada pelo detector certificado AlphaGUARD. A comparação entre a concentração de saturação modelada e o detector certificado foi realizada pelo erro relativo e pelo teste estatístico Número E_n .

Tabela 4 - Resultados da verificação do modelo de predição de concentração de radônio na câmara RN1-CRCN.

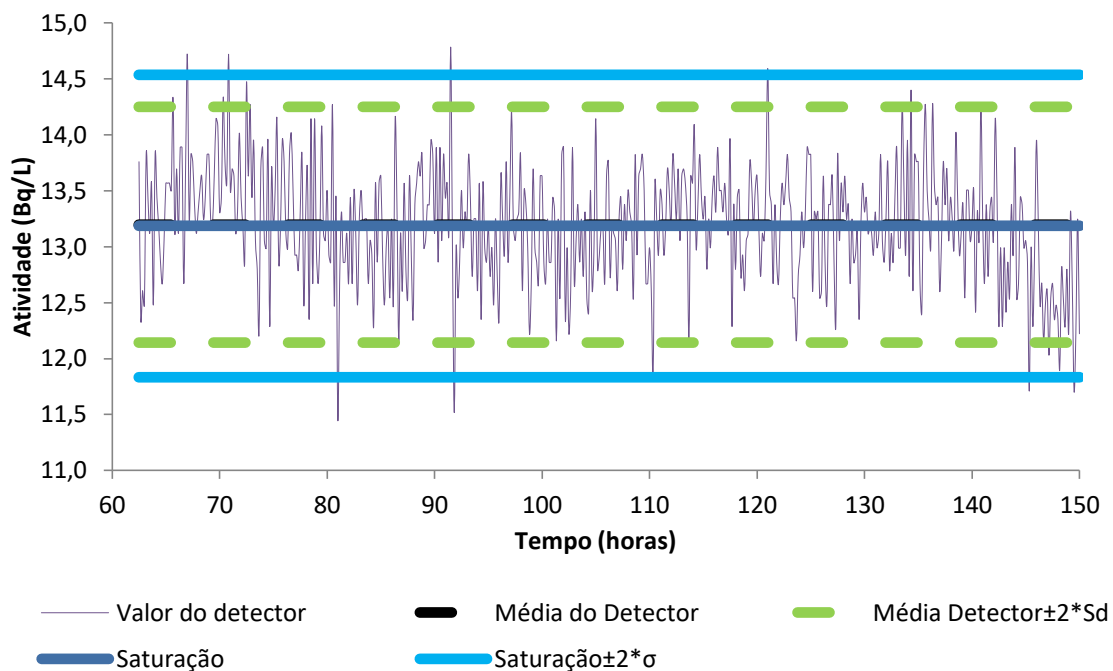
Fluxo	q_1 (L.min ⁻¹)	C_{sat} modelada (Bq.L ⁻¹)	AlphaGUARD* (Bq.L ⁻¹)	Erro relativo (%)	Número E_n
A	0,90 ± 0,03	13,2 ± 0,7	13,2 ± 0,5	0,07	0,01
B	2,20 ± 0,13	5,7 ± 0,4	5,7 ± 0,3	0,00	0,00
C	2,60 ± 0,12	4,9 ± 0,3	4,9 ± 0,3	0,20	0,02
D	6,20 ± 0,13	2,10 ± 0,10	2,13 ± 0,11	1,41	0,20
E	8,5 ± 0,3	1,54 ± 0,08	1,49 ± 0,11	3,15	0,34
F	12,0 ± 0,4	1,09 ± 0,06	1,09 ± 0,09	0,64	0,07

Erro relativo=|valor encontrado-valor esperado|/valor esperado

Fonte: Próprio Autor.

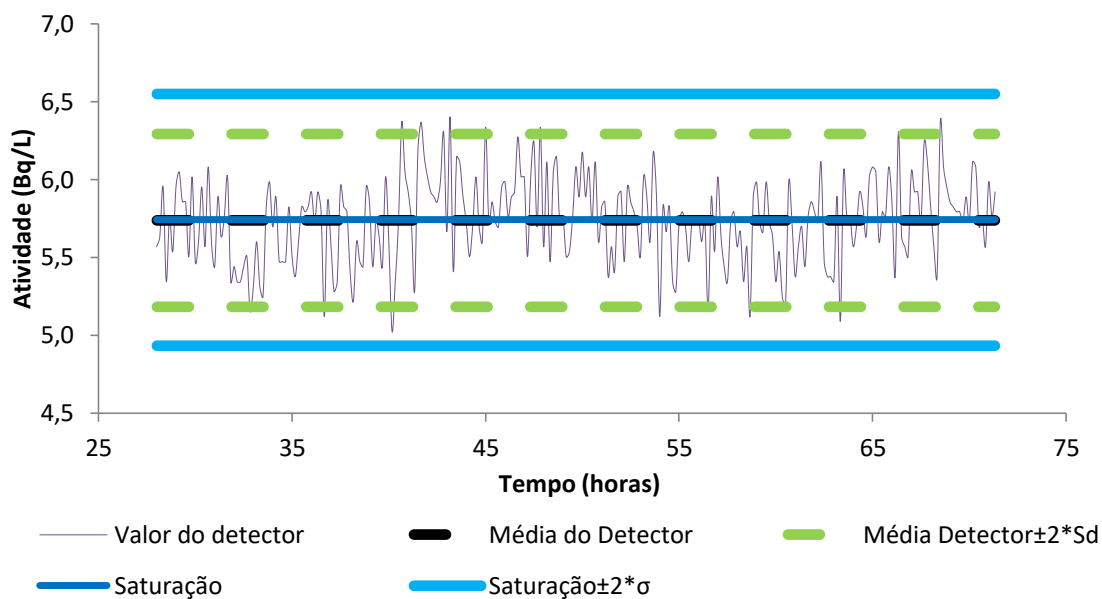
Na condição de saturação, as concentrações de atividade de ^{222}Rn medidas pelo detector AlphaGUARD e as comparações com o modelo teórico podem ser visualizadas nas Figuras 30, 31, 32, 33, 34 e 35 para os fluxos de arraste de 0,9 L.min⁻¹ (A); 2,2 L.min⁻¹ (B); 2,6 L.min⁻¹ (C); 6,2 L.min⁻¹ (D); 8,5 L.min⁻¹ (E) e 12 L.min⁻¹ (F), respectivamente.

Figura 30 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de $0,9 \text{ L.min}^{-1}$ na condição de saturação



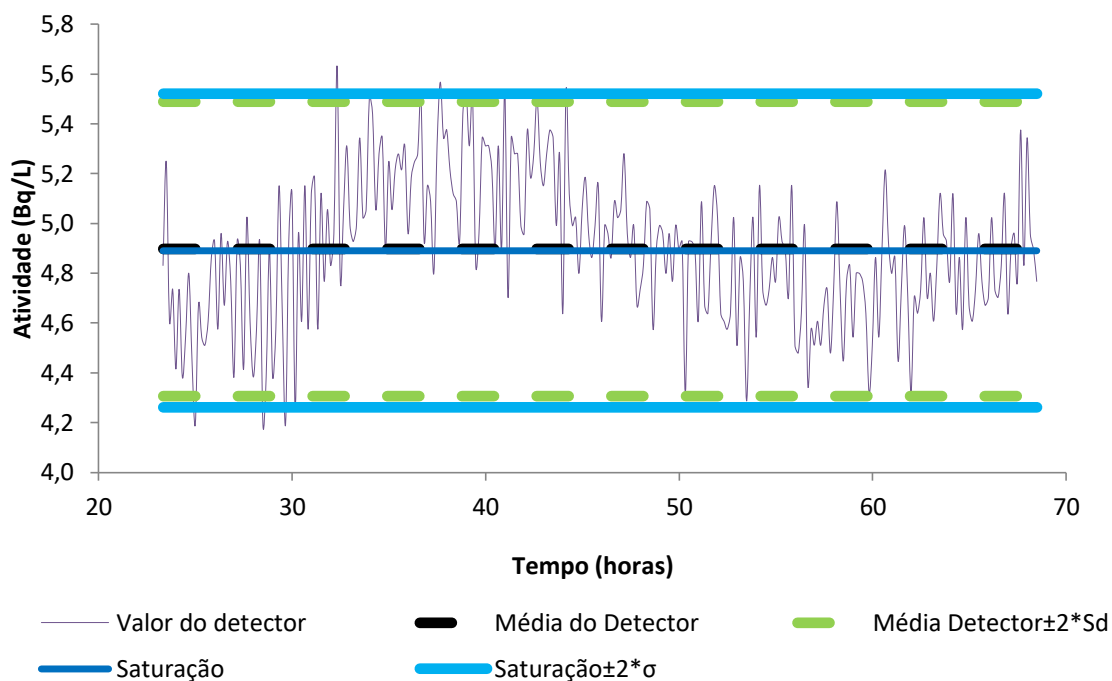
Fonte: Próprio autor.

Figura 31 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de $2,2 \text{ L.min}^{-1}$ na condição de saturação



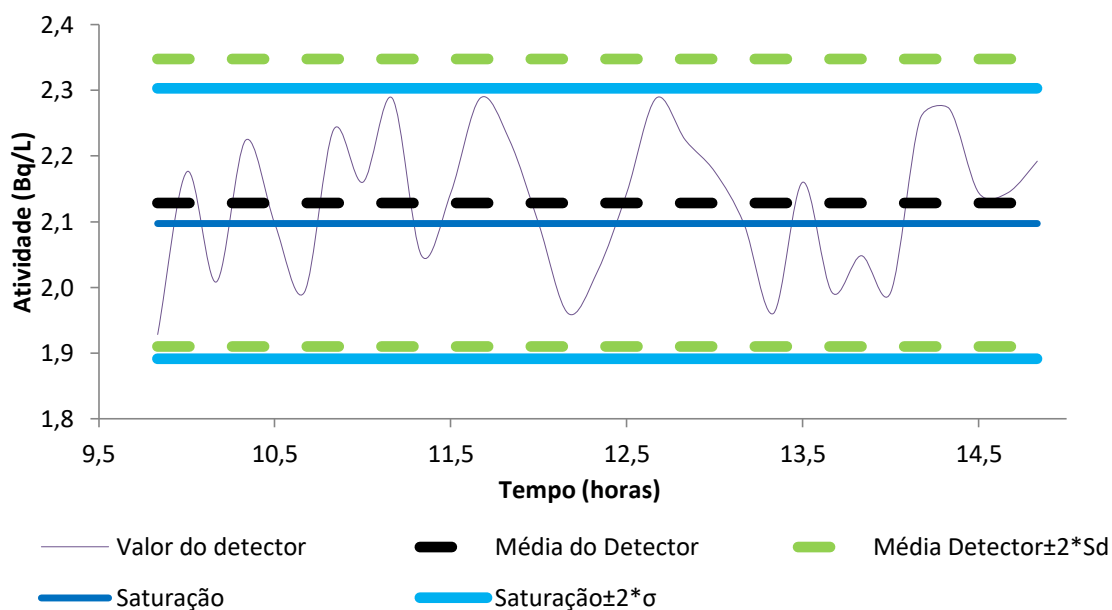
Fonte: Próprio autor.

Figura 32 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de $2,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ na condição de saturação



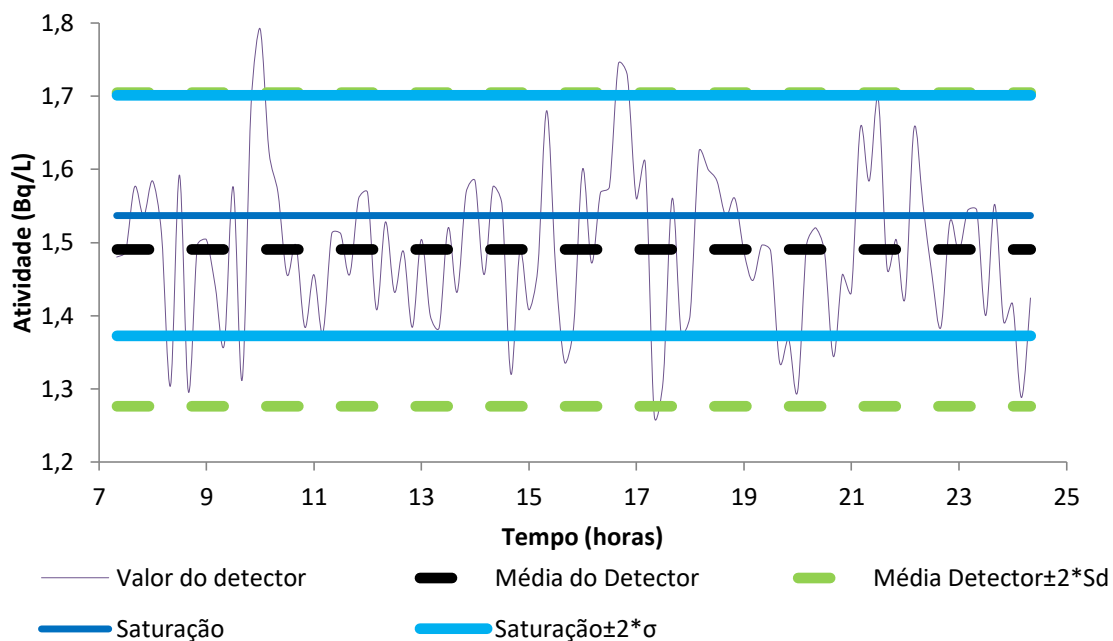
Fonte: Próprio autor.

Figura 33 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de $6,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ na condição de saturação



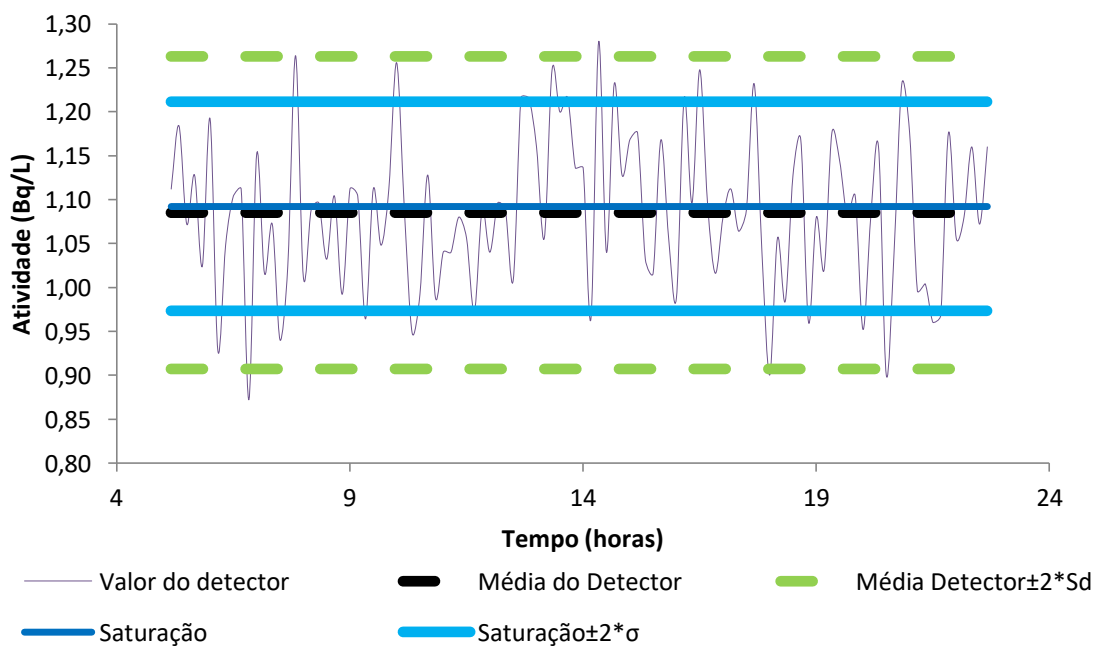
Fonte: Próprio autor.

Figura 34 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de $8,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ na condição de saturação



Fonte: Próprio autor.

Figura 35 - Comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn do modelo teórico e medidas pelo detector AlphaGUARD para o fluxo de arraste de $12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ na condição de saturação



Fonte: Próprio autor.

Os resultados não indicaram diferenças significativas em nível de 95% de confiança para todos os fluxos de arraste nas condições de saturação. Contudo, na Figura 32, entre o período compreendido entre 35 e 45 horas, a média da concentração de atividade de ^{222}Rn medida pelo detector AlphaGUARD foi ligeiramente superior ao modelo de predição. Mesmo assim, os resultados individuais estiveram dentro do intervalo de variação esperado pelo modelo teórico.

4.2.3. Verificação do detector RAD7

Na tabela 5 q_1 é o fluxo de arraste para a formação de uma concentração de saturação modelada (C_{sat}) para a avaliação do detector RAD7[®]. A comparação entre a concentração de saturação modelada e o detector não certificado foi realizada pelo erro relativo e pelo teste estatístico Número E_n .

A verificação do detector RAD7[®] com o modelo de predição de radônio no interior da câmara mostrou erros relativos menores que 2 % para os fluxos de arraste de 0,9 L.min⁻¹ e 2,2 L.min⁻¹ (Tabela 5). Para o fluxo de 2,6 L.min⁻¹, o detector RAD7[®] apresentou valores mais baixos para a concentração de atividade de ^{222}Rn na câmara, porém, os valores estiveram dentro da faixa da incerteza em nível de 95 % de confiança de acordo com o valor obtido de Número E_n .

Tabela 5 - Resultados da verificação do detector não certificado (RAD7[®])

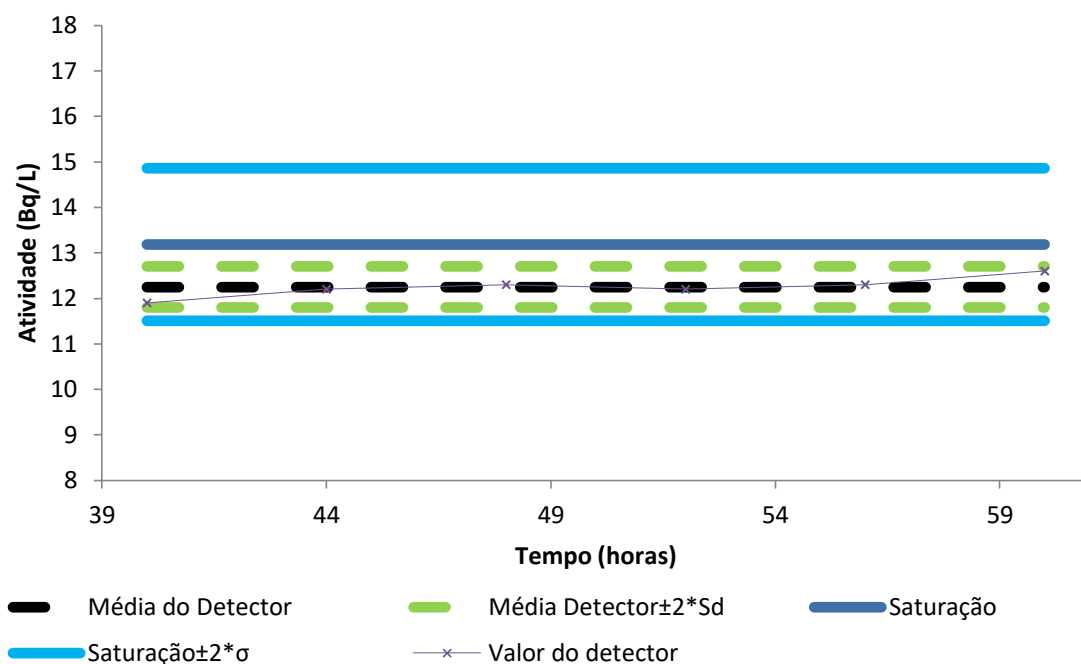
Fluxo	q_1 (L.min ⁻¹)	C_{sat} modelada (Bq.L ⁻¹)	RAD7 [®] (Bq.L ⁻¹)	Erro relativo (%)	Número E_n
A	0,90 ± 0,03	13,2 ± 0,7	12,9 ± 0,7	1,97	0,3
B	2,20 ± 0,13	5,7 ± 0,4	5,83 ± 0,18	1,57	0,2
C	2,60 ± 0,12	4,9 ± 0,3	4,6 ± 0,2	5,93	0,7

Fonte: Próprio Autor.

Na condição de saturação, os dados produzidos pelo detector de radônio RAD7[®] encontram-se na faixa esperada de concentração de atividade de ^{222}Rn

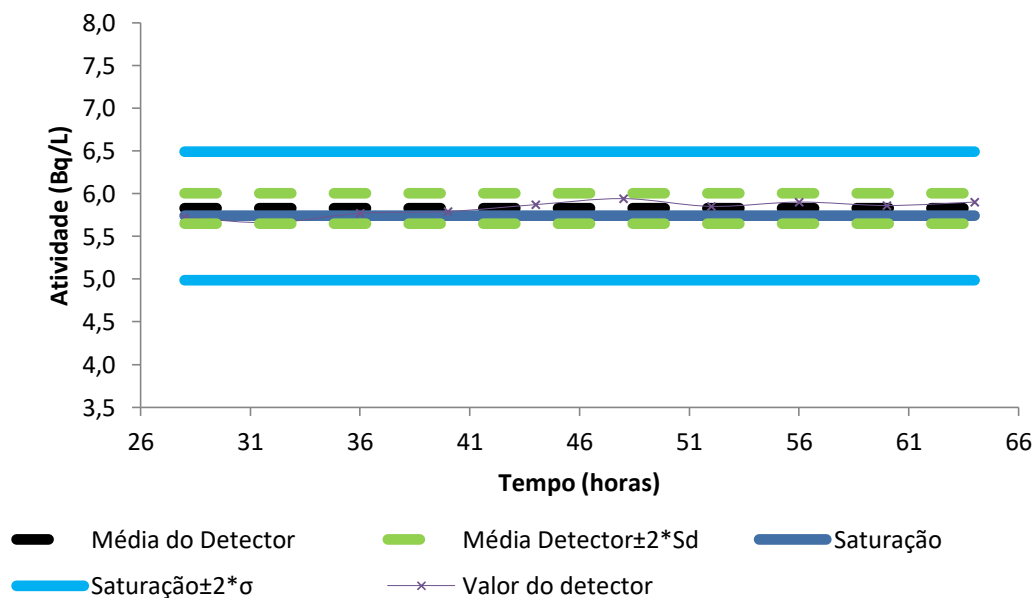
na câmara de calibração, conforme mostram as Figuras 36 a 38 para os fluxos de arraste A, B e C, respectivamente.

Figura 36 - Comparação entre a concentração de saturação modelada e a encontrada pelo detector com um fluxo de ar de $0,9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ passando pela fonte de ^{226}Ra .



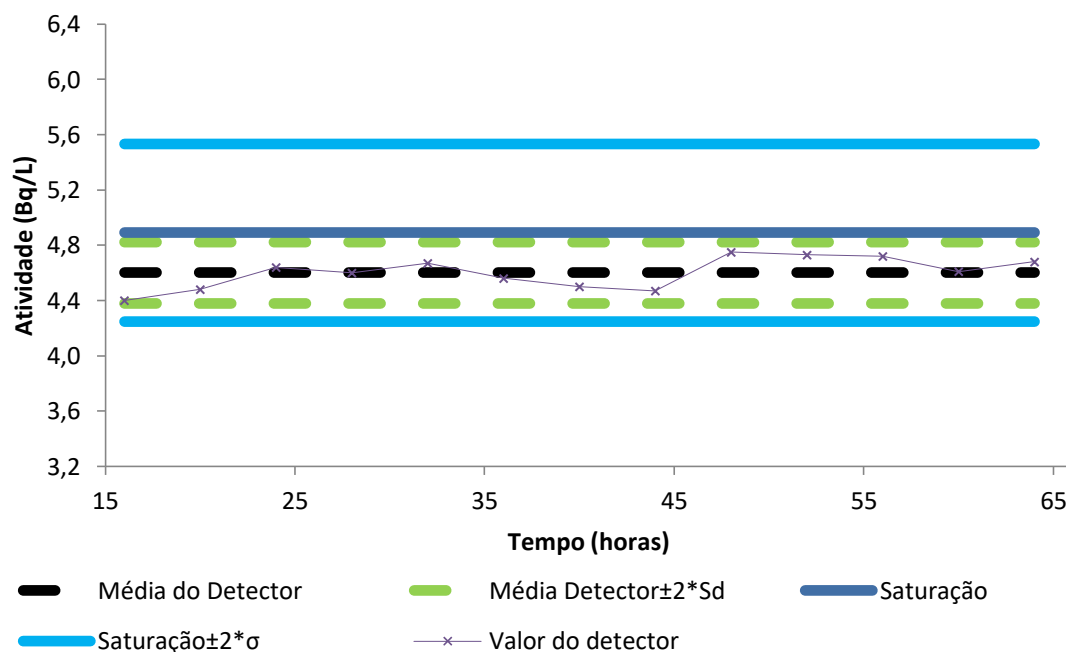
Fonte: Próprio autor.

Figura 37 - Comparação entre a concentração de saturação modelada e a encontrada pelo detector com um fluxo de ar de $2,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ passando pela fonte de ^{226}Ra .



Fonte: Próprio autor.

Figura 38 - Comparação entre a concentração de saturação modelada e a encontrada pelo detector com um fluxo de ar de $2,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ passando pela fonte de ^{226}Ra .



Fonte: Próprio autor.

Os valores encontrados com o detector RAD7 para a atmosfera na câmara com concentração de atividade de ^{222}Rn de $13,2 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ (valor esperado pelo modelo) foram sistematicamente mais baixos, com média de $12,9 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 36), resultando em viés analítico de $-1,97\%$. O mesmo comportamento foi observado para o ambiente da câmara contendo $4,9 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, porém com viés de $-5,93\%$. Mesmo assim, todos os valores estiveram dentro da faixa de incerteza do modelo teórico em nível de 95% de confiança. Os valores encontrados com o detector RAD7 para o ambiente com concentração de atividade de $5,74 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ (valor esperado pelo modelo) foram apenas $1,6\%$ acima do valor esperado e tiveram uma média de $5,83 \text{ Bq/L}$. Contudo, não foi observado viés analítico. Provavelmente, o viés observado para as concentrações de saturação de $4,9 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ e $5,74 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ teve como responsável as oscilações da rede elétrica. Durante o ensaio com concentração de saturação de $13,2 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ ocorreu um desligamento inesperado da rede elétrica onde o RAD7 estava ligado, obrigando-o a operar com a energia da bateria

interna. Dessa forma, o aparelho, na concentração de saturação de $13,2 \text{ Bq.L}^{-1}$, não sofreu a influência da rede elétrica, não sendo gerado viés de dados. O ensaio realizado permitiu garantir a confiabilidade dos demais estudos desenvolvidos com o detector RAD7 nos outros capítulos da tese.

4.3. Conclusão parcial

A câmara de calibração RN1-CRCN para detectores de radônio mostrou ser uma ótima ferramenta para a verificação dos detectores e do modelo de predição da concentração de ^{222}Rn . Os sistemas de medição desse radioisótopo foram duplamente verificados a partir dos ensaios realizados. Embora tenham sido quantificados vieses analíticos para o detector RAD7, dependendo dos fluxos de arraste ensaiados, os resultados ainda estiveram sob controle de qualidade em nível de 95% de confiança. Desse modo, garantiu-se o nível metrológico do equipamento para os outros estudos de transporte de ^{222}Rn na rocha e solos da RMR.

5. EMANAÇÃO DE RADÔNIO EM FOSFORITO DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE

A partir da quantificação de ^{226}Ra e caracterização de fósforo em algumas rochas da RMR, foram realizados ensaios de emissão de ^{222}Rn dos fosforitos uraníferos para fins de radioproteção e dosimetria. Com a dupla verificação dos instrumentos de medida a partir da câmara de calibração, proporcionou-se a instrumentação necessária para os ensaios de emissão. Assim, este capítulo teve como objetivo a determinação dos parâmetros de emissão de radônio em amostras de fosforito uranífero, a partir de modelos de previsão do comportamento de radônio na natureza.

5.1. Experimental

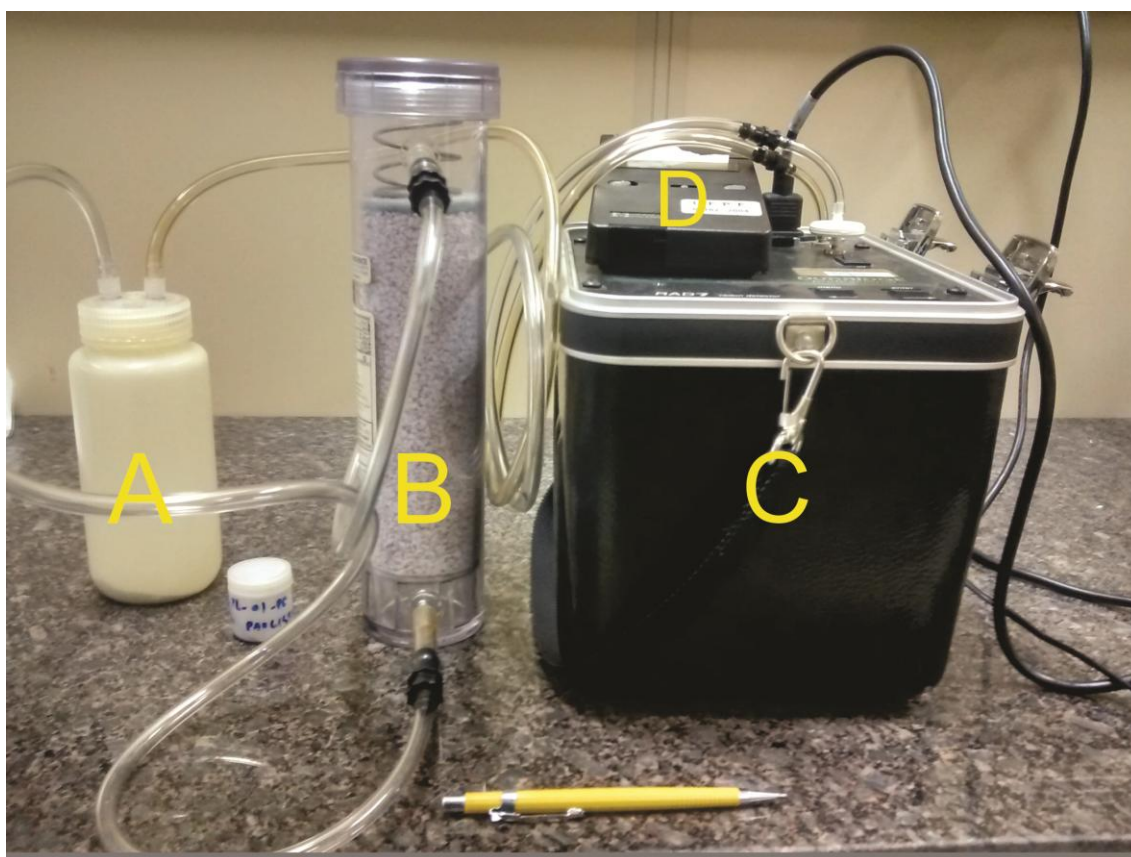
5.1.1. Preparação da amostra e ensaio de leitura

Inicialmente, amostras independentes dos fosforitos com concentração de atividade $>400 \text{ Bq.kg}^{-1}$ foram cominuídas por meio de almofariz e pistilo. As amostras, após moagem, passaram por peneira de 2 mm para garantir que o processo de difusão do gás ocorresse apenas por emissão, ou seja, a contribuição do processo de transporte inter-grânulos seja minimizada. Para a determinação da taxa de emissão, porções analíticas de 5 g a 10 g de amostras foram acondicionadas em uma câmara de emissão de radônio com volume de 500 mL para as medições (Figura 39). Essa câmara teve a saída acoplada ao dessecante de sulfato de cálcio (Figura 39B) e a entrada da amostra de ar no detector RAD7 (Figura 39C), equipamento utilizado para verificar o crescimento do radônio no sistema.

Na câmara de emissão, o ar contendo ^{222}Rn gerado pela amostra passa através do dessecante para remoção da umidade e é injetado na câmara de detecção do RAD7. Na câmara de medição do RAD7, as partículas alfa do

decaimento dos filhos de meia-vida curta do radônio (^{218}Po , ^{214}Po e ^{214}Bi) são detectadas por um equipamento do tipo barreira de superfície. O sistema digital determina a concentração de radônio no interior da câmara. Após a leitura, o sistema devolve a amostra de ar à câmara de emanção (BIKIT et al., 2011).

Figura 39 – Sistema de medição da emanção de radônio. (A) Câmara de emanção; (B) Coluna de dessecante; (C) Detector ativo do tipo Barreira de superfície, Modelo RAD7; (D) Impressora.



Fonte: Próprio autor.

5.1.2. Cálculo da emanção de radônio-222

A taxa de crescimento de radônio em uma câmara selada ($\frac{dN}{dt}$) é dada pela taxa de emanção do gás (E) multiplicado pela unidade de massa da porção analítica (M) menos a taxa de decaimento do radônio (λN) de acordo com a Equação 25.

$$\frac{dN}{dt} = E \cdot M - \lambda N \quad (25)$$

Resolvendo-se a integral da Equação 24, tem-se que:

$$N = \frac{E \cdot M}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (26)$$

Como a concentração do gás é dada por $C = \frac{N}{V}$, tem-se:

$$C = \frac{E \cdot M}{\lambda \cdot V} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (27)$$

em que,

V = volume da ativo do sistema (m^3);

C = concentração de radônio ($Bq \cdot m^{-3}$);

λ = constante de decaimento do isótopo do Rn considerado (h^{-1});

t = Tempo de crescimento do Rn no interior da câmara de exalação (h)

M = massa de amostra (kg),

E = taxa de Exalação Mássica ($Bq \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$)

Quando $\lambda t \ll 1$, pode-se aproximar o último elemento da Equação 26 para

$$(1 - e^{-\lambda t}) \cong \lambda t \quad (28)$$

Ou seja, em ensaios com curto espaço de tempo (duração muito menor que a meia-vida do Rn), tem-se que:

$$C = \frac{E \cdot M \cdot t}{V} \quad (29)$$

Com a Equação 28, pode-se gerar uma função do tipo linear com o coeficiente angular (b) numericamente igual ao produto da taxa de exalação mássica (E) pela massa da porção analítica utilizada no ensaio, dividido pelo volume da câmara de emanação e do volume ativo do sistema de detecção,

conforme a Equação 29. Nesse caso, a taxa de exalação mássica de radônio-222, em princípio, não difere da taxa de emanação da amostra, de acordo com a equação 30.

$$b = \frac{E.M}{V} \quad (30)$$

Para o ensaio de emanação de radônio no fosforito uranífero utilizou-se o programa de computador Oringin[®] 8.0 para modelar os ajustes das retas convergindo após 200 interações e com seleção do melhor ajuste por meio de teste χ^2 .

5.1.3. Cálculo do poder de emanação de radônio

A emanação de radônio é empregada para determinar a concentração de radônio disponível no meio na matriz sólida para o transporte até a superfície do sistema, através dos poros e fissuras do cristal (GUTIÉRREZ et al., 2004). Esse parâmetro depende das propriedades do material e da distribuição do radionuclídeo precursor (^{226}Ra), além da temperatura, pressão e umidade da amostra (MORAWSKA; PHILLIPS, 1992). Por essa razão, executou-se o experimento de emanação sob tais condições controladas em laboratório (GUTIÉRREZ et al., 2004). A emanação é comumente expressa sob a forma do poder de emanação ε . Contudo, para o cálculo é necessário determinar a concentração de atividade de ^{226}Ra (Bq.kg^{-1}) e a taxa de exalação mássica, pois o poder de emanação ε é dado por (COSMA et al., 2001):

$$\varepsilon = \frac{Ne}{Ng} \quad (31)$$

em que, Ne representa o número total de núcleos de radônio exalados pela amostra, considerando-se a taxa de emanação E em um período de tempo (t). Já Ng representa o número total de núcleos de radônio gerados pelo ^{226}Ra presente na matriz. A taxa de emanação segue o modelo da Equação 24 e o

número de núcleos de radônio gerados pela amostra segue a integral da seguinte equação de equilíbrio secular:

$$Ng = \int_0^t N_{Ra} (1 - e^{-\lambda_{Rn} \cdot t}) \quad (32)$$

em que,

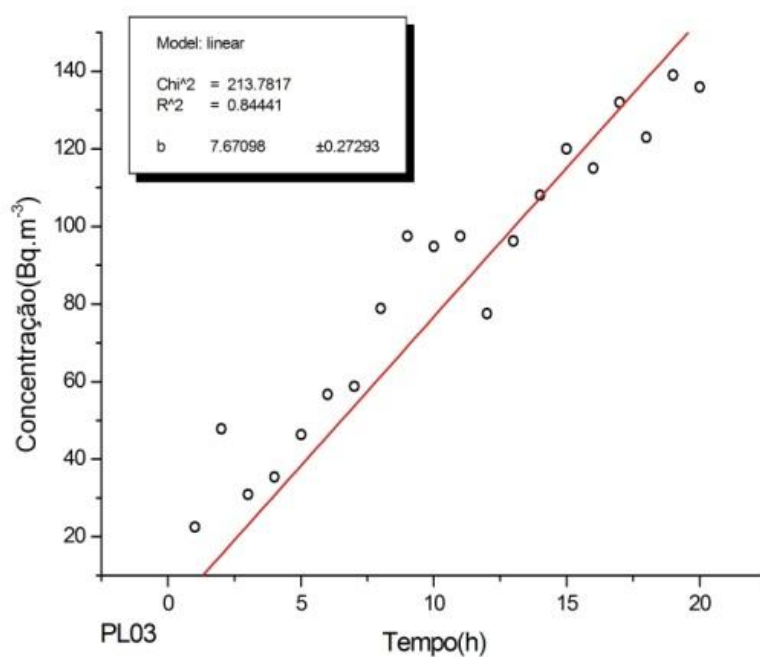
- N_{Ra} = número de núcleos de ^{226}Ra ;
 t = tempo (h),
 λ_{Rn} = constante de decaimento de ^{222}Rn (h^{-1}).

5.2. Resultados e discussão

5.2.1. Emissão (taxa de emissão mássica) de ^{222}Rn em amostras de fosforito uranífero da RMR

Os ensaios foram realizados para todas as amostras de fosforito dos Capítulos anteriores. Contudo, devido ao limite de detecção do equipamento, optou-se por reportar os resultados somente das seis amostras cujas concentrações de atividade de ^{222}Rn foram passíveis de determinação ($>400 \text{ Bq.kg}^{-1}$). A Figura 40 mostra os resultados do crescimento de ^{222}Rn em um intervalo de tempo muito menor (cerca de 20 horas) do que a meia-vida de 91,2 horas do radônio para a amostra de fosforito uranífero do perfil PL03 do Município de Paulista. O valor de b estimado foi $7,67 \text{ Bq.m}^{-3}.\text{h}^{-1} \pm 0,27 \text{ Bq.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ com coeficiente de regressão linear de 0,84.

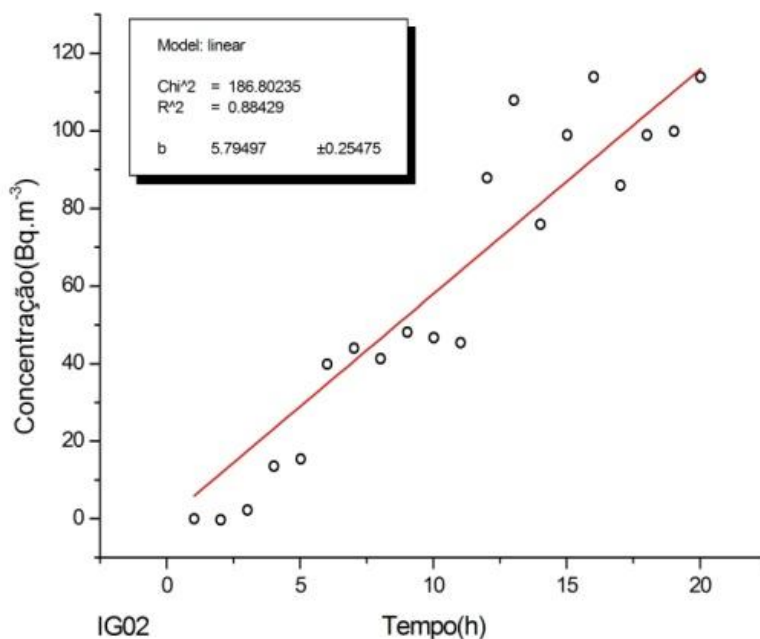
Figura 40 – Crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn na amostra de fosforito uranífero do perfil PL03, Município de Paulista, PE



Fonte: Próprio autor.

Para a amostra de fosforito uranífero do perfil IG02 (FIGURA 41), o ajuste obtido teve coeficiente de regressão linear de 0,88 com valor de b de $5,79 \text{ Bq m}^{-3} \text{ h}^{-1} \pm 0,25 \text{ Bq m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

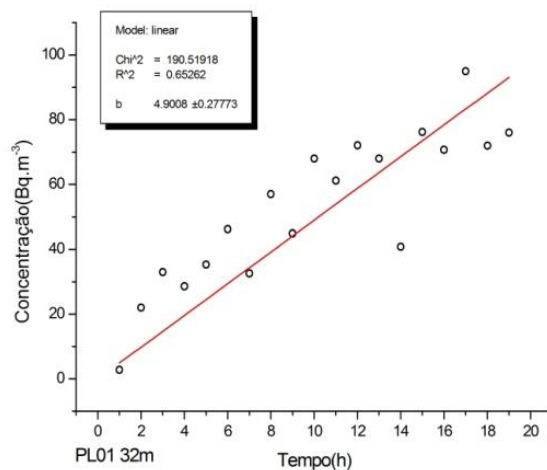
Figura 41 – Crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn na amostra de fosforito uranífero do perfil IG02, Município de Igarassu, PE



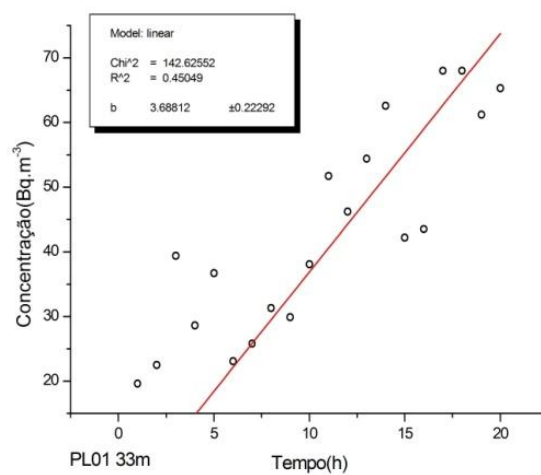
Fonte: Próprio autor

No caso do Perfil PL01, coletado no Município de Paulista (Figura 14), a comparação entre as concentrações de atividade de ^{222}Rn medidas com o RAD7 e o tempo de medição estão na Figura 42. Os coeficientes angulares (b) variaram de $3,09 \text{ Bq m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a $4,9 \text{ Bq m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Inconsistência nos ajustes das regressões lineares foi observada para os valores de R^2 -ajustado, principalmente para a amostra de fosforito PL01-34 (Figura 42C) com concentração de atividade de ^{226}Ra de 450 Bq kg^{-1} . Nesse caso, o coeficiente de regressão linear foi 0,75, indicando que há relação linear clara em nível de 95% de confiança.

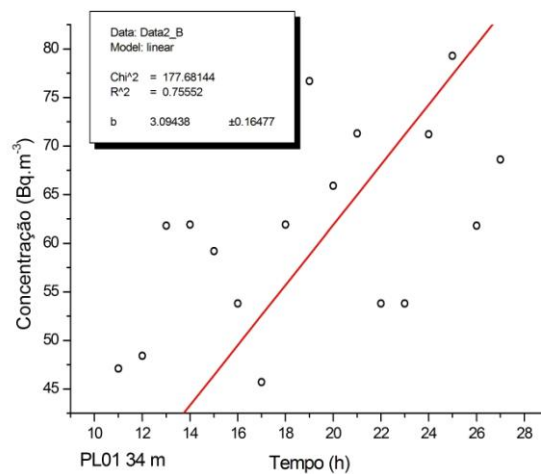
Figura 42 – Comparação entre o crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn nas amostras de fosforito uranífero do perfil PL01, Município de Paulista, PE. A. Profundidade de 32 m. B. Profundidade de 33 m. C. Profundidade de 34 m.



A



B

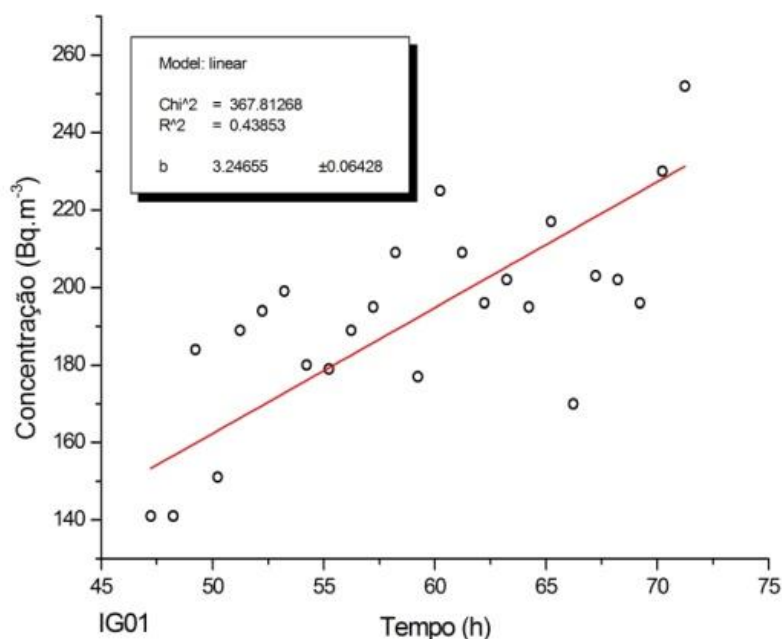


C

Fonte: Próprio autor.

Assim como ocorreu para a amostra de fosforito do perfil PL01 33 m (Figura 42B), o coeficiente angular da regressão linear da amostra de fosforito uranífero do perfil IG01 foi $3,25 \text{ Bq m}^{-3} \text{ h}^{-1} \pm 0,06 \text{ Bq m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (Figura 43). Todavia, as concentrações de atividade de ^{226}Ra para as duas amostras de fosforito foram bastante diferenciadas, alcançando 2.200 Bq kg^{-1} no perfil IG01. Na amostra do perfil PL01 33 m, a concentração de atividade de ^{226}Ra foi 640 Bq kg^{-1} .

Figura 43 – Crescimento da concentração de atividade de ^{222}Rn na amostra de fosforito uranífero do perfil IG01.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 6 resume os resultados dos modelos de regressão linear ajustados para as amostras de fosforito uranífero da RMR, assim como os valores da taxa de emissão mássica calculados a partir dos coeficientes angulares para as amostras de fosforito analisadas (Equação 29).

Tabela 6 – Resumo dos parâmetros obtidos por meio de ajuste dos dados de emissão de ^{222}Rn e taxa de emissão mássica de fosforitos uraníferos da RMR.

Amostras	R^2 - ajustado	Coefficiente angular (b)*	Emissão mássica ($\text{Bq.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)*
PL03	0,84	$7,67 \pm 0,27$	$1,322 \pm 0,047$
IG02	0,88	$5,79 \pm 0,25$	$1,625 \pm 0,070$
IG01	0,44	$3,25 \pm 0,06$	$1,119 \pm 0,022$
PL01-32m	0,65	$4,90 \pm 0,28$	$0,845 \pm 0,048$
PL01-33m	0,45	$3,69 \pm 0,22$	$0,636 \pm 0,038$
PL01-34m	0,75	$3,09 \pm 0,16$	$0,533 \pm 0,028$

*Incerteza expandida em nível 95 % de confiança.

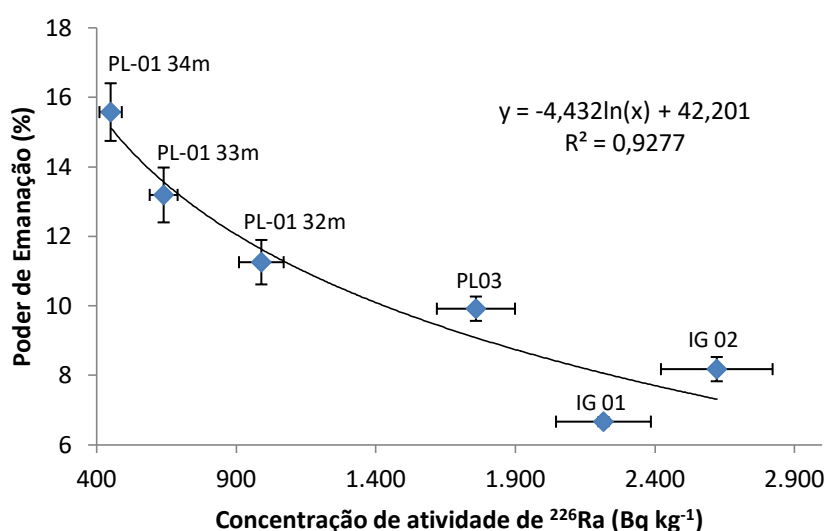
Fonte: Próprio autor.

Uma diferença de 205% foi encontrada entre o maior e o menor valor de taxa de emissão mássica de radônio dos fosforitos uraníferos. Na literatura, após intensiva busca, não foram encontrados dados sobre a taxa de emissão mássica de fosforitos uraníferos. Todavia, Lee et al. (2001), ao estudar em materiais de construção, encontraram taxa de emissão de $0,24 \pm 0,08 \text{ Bq.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para amostras de fosfogesso. Esse valor é da ordem da metade do encontrado para a amostra de fosforito do PL01-34m (Tabela 6). Taxas de emissão mássicas da mesma ordem de grandeza foram encontradas em amostras de granito por Sharaf et al. (2015), quando estudavam rochas ornamentais. Nesse mesmo trabalho, foram estudadas outras rochas utilizadas para a ornamentação de construções, porém os valores não foram tão elevados quanto aqueles determinados no presente estudo.

5.2.2. Poder de Emissão

Com os dados de emissão mássica estimou-se o poder de emissão do radônio para as amostras de fosforitos uranífero, conforme mostra a Figura 44.

Figura 44 - Concentração de atividade de ^{226}Ra e poder de emissão de ^{222}Rn para amostras de fosforito uranífero da RMR.



Fonte: Próprio autor.

O poder de emissão das amostras de fosforito uranífero da RMR situou-se na faixa de 7% a 15%, com valor médio de 10,8%. Para rochas, os valores do poder de emissão de ^{222}Rn são geralmente menores ou iguais a 50% (GREEMAN; ROSE, 1996; PRZYLIBSKI, 2000; SAKODA et al. 2011). Contudo, nas regiões de distúrbio tectônico, são aceito valores de poder de emissão iguais a 100 % (quando todo o radônio produzido é liberado) (PRZYLIBSKI, 2000). O poder de emissão é fortemente dependente dos fatores petrofísicos da rocha-fonte, particularmente ligados à porosidade e permeabilidade, assim como às concentrações de atividade dos isótopos precursores de radônio (PRZYLIBSKI, 2000).

Para solos, Nazaroff et al. (1992) indicaram uma faixa do poder de emissão de radônio entre 5% e 70%. Porém, segundo a UNSCEAR (2010), o poder de emissão típico de solos é de 20%, valor corroborado por dados de revisão realizada por Sakoda et al. (2011).

Na Figura 44 pode-se observar a relação inversamente proporcional entre a concentração de ^{226}Ra e o poder de emissão do fosforito uranífero. Além da relação de proporcionalidade, pôde-se verificar um ajuste logarítmico feito no programa Microsoft Excel[®] 2010. Esse ajuste teve ótimo índice de correlação, representado por $r^2=0,9277$.

5.3. Conclusão parcial

A metodologia utilizada nesse capítulo para a determinação dos parâmetros de emissão de radônio em amostras de fosforito uranífero mostrou-se adequada. Essa constatação é corroborada pelos valores encontrados para a emissão mássica e pelo poder de emissão, ambos com a mesma ordem de grandeza reportada pela literatura.

Além desse fato, foi possível observar uma relação inversamente proporcional entre a concentração do rádio-226 e o poder de emissão, sendo que essa proporcionalidade, para os dados apresentados aqui, seguiram uma função logarítmica.

6. PARÂMETROS DE TRANSPORTE DIFUSIVO DE RADÔNIO-222 EM SOLOS DA RMR

Nos capítulos anteriores, foi estudado o potencial de emissão de ^{222}Rn do fosforito uranífero encontrado na RMR a partir da determinação das concentrações de atividade de ^{226}Ra nas amostras de rochas. Com a utilização do detector ALPHAGuard foi quantificada a potencialidade de liberação do radônio gerado no fosforito uranífero via Poder de Emissão e Exalação Mássica. Com a verificação dos sistemas de detecção de radônio a partir da câmara de calibração RN1-CRCN, neste capítulo foram simulados os principais parâmetros do transporte difusivo de ^{222}Rn em diferentes solos da RMR, ou seja, Coeficiente de Difusão efetiva – D_e e o Comprimento de Difusão - l_0 , a partir de ensaios sobre a influência do ^{222}Rn emanado do fosforito uranífero.

6.1. Experimental

6.1.1. Áreas de estudo

Os municípios de Recife, Olinda e Igarassu selecionados para este estudo têm como principal peculiaridade a presença de afloramentos de fosforitos uraníferos e a elevada densidade populacional, principalmente de Recife e Olinda. De acordo com Souza (2006), esses municípios possuem regiões com alta radioatividade de fundo (*background*) devido à presença do fosforito uranífero em superfície ou sub-superfície:

- Recife: Como capital do Estado de Pernambuco, esse município possui área da unidade territorial de 218,435 km², tendo como limites, a leste, o Oceano Atlântico; a oeste, os municípios de Camaragibe e São Lourenço da Mata; a sul, o município de Jaboatão dos Guararapes e, a Norte, os municípios de Paulista e Olinda (IBGE, 2015). Possui 1.617.183 habitantes de acordo com o levantamento realizado pelo IBGE (2015).

- Olinda: A cidade de Olinda foi a primeira capital pernambucana até o ano de 1837, quando esse título passou para a cidade do Recife. O Município de Olinda compõe apenas 41,681 km², contudo, a proximidade com a capital resultou em elevada densidade demográfica com 9.063,58 hab.km⁻² (IBGE, 2015).

- Igarassu: Pouco mais ao norte do Município de Olinda, o município de Igarassu possui área de 305,560 km² com uma densidade demográfica de 333,88 hab.km⁻², resultando em área sete vezes menor que o município de Olinda e densidade populacional 30 vezes menor (IBGE, 2015).

Devido aos riscos potenciais à saúde decorrente da exposição ao ²²²Rn proveniente do fosforito uranífero nestes municípios, há necessidade de melhor conhecimento sobre o transporte desse gás no sistema solo-atmosfera. Além disso, há ausência de subsídios para o estabelecimento de mecanismos de controle para a construção de habitações.

Considerando-se à complexidade dos solos urbanos, realizou-se a amostragem de colunas de solo nas áreas (A) Campus Tecnológico MTCl, localizado em Recife; (B) Parque Memorial de Arcoverde, Olinda e (C) Refúgio Ecológico Charles Darwin, Igarassu. Na Tabela 7, são explicitadas as informações referentes às colunas de solo amostradas. Na escolha dos pontos amostrais, também foi levada em consideração a facilidade no acesso, a segurança e a proximidade das habitações que poderiam estar exposta ao gás radônio.

Tabela 7 - Colunas de solo amostradas na RMR com breve descrição do tipo de solo.

Município	Identificação	Coordenadas	Descrição da amostra
Recife	RC-01	08°03'26"S 34°56'57"W	Solo com material não consolidado (construção civil) com elevada compactação.
Olinda	OL-01	08°02'07"S 34°52'11"W	Solo com material não consolidado (construção civil), arenoso, sem presença de raízes, sem horizontes típicos.
	OL-02	08°02'02"S 34°52'84"W	Solo de textura argilo-arenosa, com muita matéria orgânica, presença de raízes, com resíduos urbanos e sem horizontes típicos.
	OL-03	08°02'00"S 34°52'03"W	Solo com material não consolidado (construção civil), arenoso, sem presença de raízes, sem horizontes típicos.
Igarassu	IG-01	07°48'58"S 34°57'18"W	Solo com presença de raízes e material não consolidado. Solo muito arenoso com aproximadamente 5 cm de horizonte A e o restante horizonte Bi.
	IG-02	07°48'56"S 34°57'16"W	Solo compactado com cor amarelada, textura argilo-arenosa, com baixa quantidade de matéria orgânica, com aproximadamente 5 cm de horizonte A e o restante horizonte Bi/Bt.
	IG-03	07°48'48"S 34°57'13"W	Solo com aproximadamente 5 cm de horizonte A. Horizonte Bi/Bt, textura argilo-arenosa, cor amarela e poucas raízes.
	IG-04	07°48'60"S 34°57'18"W	Solo com presença de raízes, amarelo escuro, textura argilo-arenosa, com 5 cm de Horizonte O. Os demais horizontes são caracterizados com material não consolidado de construção civil.
	IG-05	07°48'55"S 34°57'14"W	Solo de coloração amarela, textura areno-argilosa com 5 cm de Horizonte A. Horizonte Bi.

Horizonte Bi = Horizonte B incipiente
Horizonte Bt = Horizonte B textural

Fonte: Próprio autor.

As coletas foram realizadas entre novembro de 2014 e janeiro de 2015, período com menor intensidade pluviométrica. Estimou-se umidade nos solos de, no máximo, 10%.

6.1.2. Amostragem

Como na literatura não há método de amostragem descrito para esse tipo de ensaio, colunas de solo foram cuidadosamente retiradas por meio de tubos de PVC posicionados perpendicularmente ao solo conforme mostra a Figura 45. O tubo plástico (PVC) com 4 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento foi preenchido com 15 cm a 30 cm de coluna de solo.

Figura 45 - Amostragem de coluna de solo para ensaio de difusividade de ^{222}Rn



Fonte: Próprio autor.

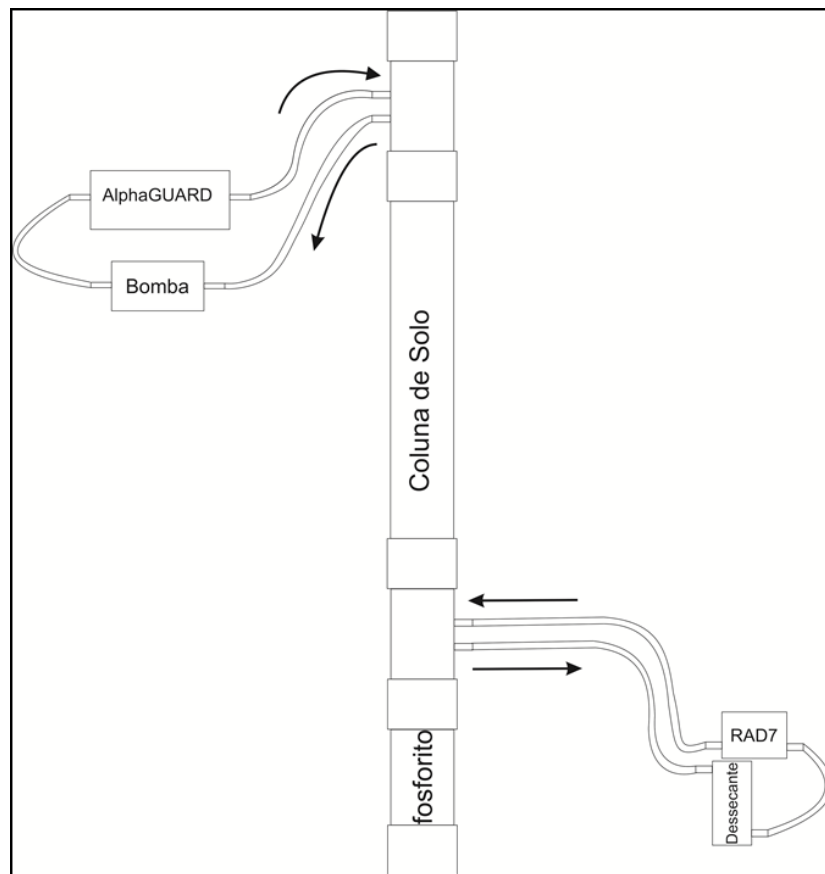
Após amostragem o tubo de PVC foi levado ao Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN-NE para o ensaio de determinação da difusividade de radônio na coluna de solo.

6.1.3 Determinação de parâmetros do transporte difusivo de Rn-222 em colunas de solo

A metodologia de determinação de parâmetros do transporte difusivo de Rn-222 foi adaptada de Narula et al. (2009) conforme mostra a Figura 46. Neste esquema, a coluna de solo foi montada em estrutura de PVC contendo o fosforito uranífero (tamanho máximo de partículas = 2 mm) protegido por papel de filtro do tipo qualitativo para evitar a contaminação do solo com a rocha. O gás radônio produzido por essa fonte sofreu difusão através da coluna de solo com medições das concentrações de atividade na base da coluna e no topo da coluna por meio de detectores ativos RAD7 e AlphaGUARD (Figura 47). As medições foram possíveis a partir de duplas saídas acopladas em ambas as extremidades da coluna de solo (Figuras 46 e 47).

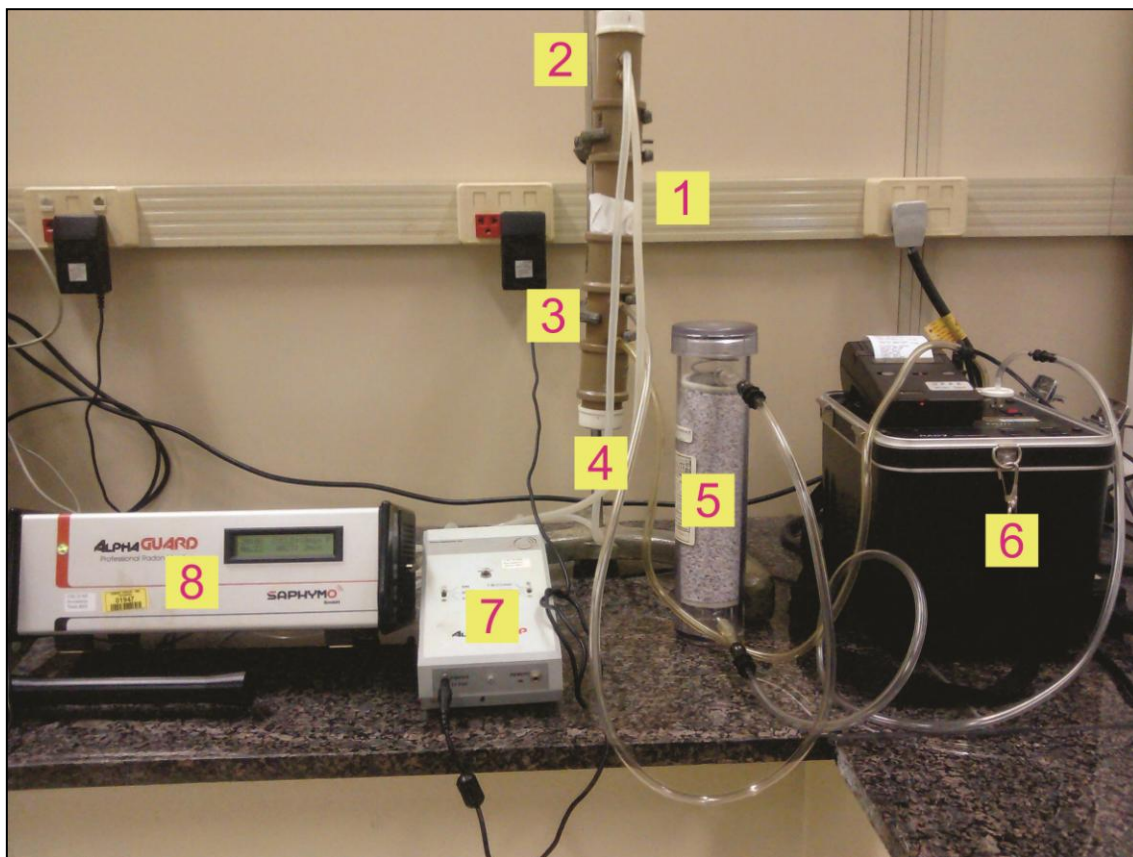
O detector AlphaGUARD instalado na câmara de exalação, operando no modo fluxo, realizou a amostragem da porção de ar e medição de Rn-222, devolvendo-a para a câmara (sistema fechado) para cada coluna de solo. Desta forma, quantificou-se o gás radioativo gerado pela fosforito difundido através da coluna de solo e exalado no topo da coluna de solo (Figura 46). Para o branco analítico, foram realizados ensaios sem a fonte geradora de Rn-222 gerado pelas próprias colunas de solo.

Figura 46- Esquema utilizado na determinação dos parâmetros de difusão de radônio em coluna de solo.



Fonte: Adaptado de Narula et al. (2009).

Figura 47 – Detalhe do aparato montado para medida de parâmetros de transporte difusivo de Rn-222 em colunas de solos. 1: Coluna de solo. 2: Câmara de exalação de radônio. 3: Câmara de emanção de Rn-222 da fonte geradora do gás. 4: Base contendo o fosforito uranífero. 5: Material dessecante para o funcionamento do detector RAD7. 6: Detector RAD7. 7: Bomba de amostragem do AlphaGUARD. 8: Detector AlphaGUARD.



Fonte: Próprio autor.

6.1.4. Cálculos para a determinação do Coeficiente de Difusão Efetiva – D_e e do Comprimento de Difusão - l_0

O coeficiente de difusão efetiva de um gás quantifica sua habilidade em mover-se a partir de um gradiente de maior concentração no ambiente para o de menor concentração. Esse parâmetro é controlado principalmente pela porosidade e permeabilidade do meio (NACULA et al., 2009). O transporte de radônio em materiais porosos é descrito pela equação generalizada de

continuidade (Equação 12), considerando a geração, o decaimento, a difusão e a convecção (MUJAHID et al., 2005). Como solução desse processo, tem-se a Equação 33 (CHAUHAN; CHAKARVARTI, 2002):

$$N = N_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{\lambda}{D_e} \right)^{1/2} \cdot z \right] \quad (33)$$

em que:

N = número de desintegrações de átomos de radônio que sofreram difusão através da coluna de solo e foram exalados no topo da coluna e detectados pelo detector AlphaGUARD subtraído do branco analítico (Bq);

N_0 = número de desintegrações de átomos de radônio gerados pelo fosforito e detectados pelo detector RAD7 subtraído do branco analítico (Bq);

z = comprimento da coluna de solo usada no experimento (m);

λ = constante de decaimento do gás Rn-222 ($2,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$),

D_e = difusividade efetiva do radônio no solo ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

A Difusividade efetiva D_e é definida por:

$$D_e = \frac{D}{\varepsilon} \quad (34)$$

em que:

D = coeficiente de difusão,

ε = porosidade.

O comprimento de difusão l_0 permite calcular a capacidade de deslocamento de Rn-222 em metros, unidimensionalmente. O comprimento de difusão é expresso como (CHAUHAN, R.P. & CHAKARVARTI, 2002):

$$l_0 = \left(\frac{D_e}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

6.1.5 Simulação do **transporte** de Rn-222 para regiões ricas em fosforito uranífero

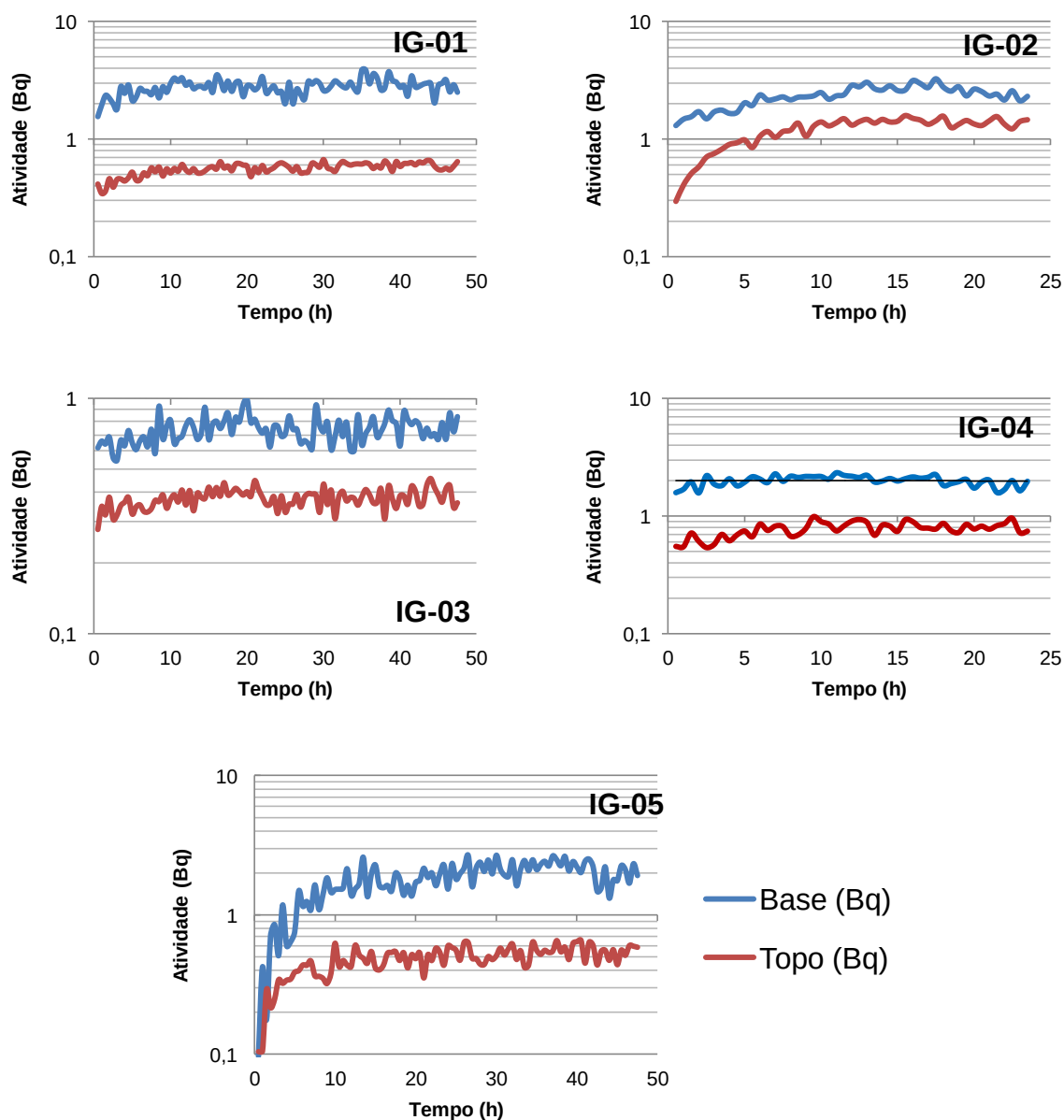
Em um depósito mineral raso (até 1 m) contendo alta concentração de atividade de rádio-226 quando comparada à terra acima e pressupondo-se terraplenagem, o radônio gerado pode alcançar a interface solo/atmosfera de modo a causar risco aos habitantes da região. Casos de regiões com terraplenagem sobre o fosforito uranífero podem ser frequentes na RMR. Por isso, a partir da Difusividade Efetiva foi realizada simulação para estimar a razão entre o Rn-222 exalado por um depósito de fosforito uranífero localizado abaixo de 1 m de coluna de solo.

6.2. Resultados e discussão

6.2.1. Crescimento de Rn-222 na câmara de difusão

O ensaio de determinação de parâmetros do transporte difusivo realizados com as colunas de solo mostrou uma redução no número de desintegrações de Rn-222 no topo com relação à base para as colunas de solo IG-01, IG-02, IG-03, IG-04 e IG-05 (Figura 48).

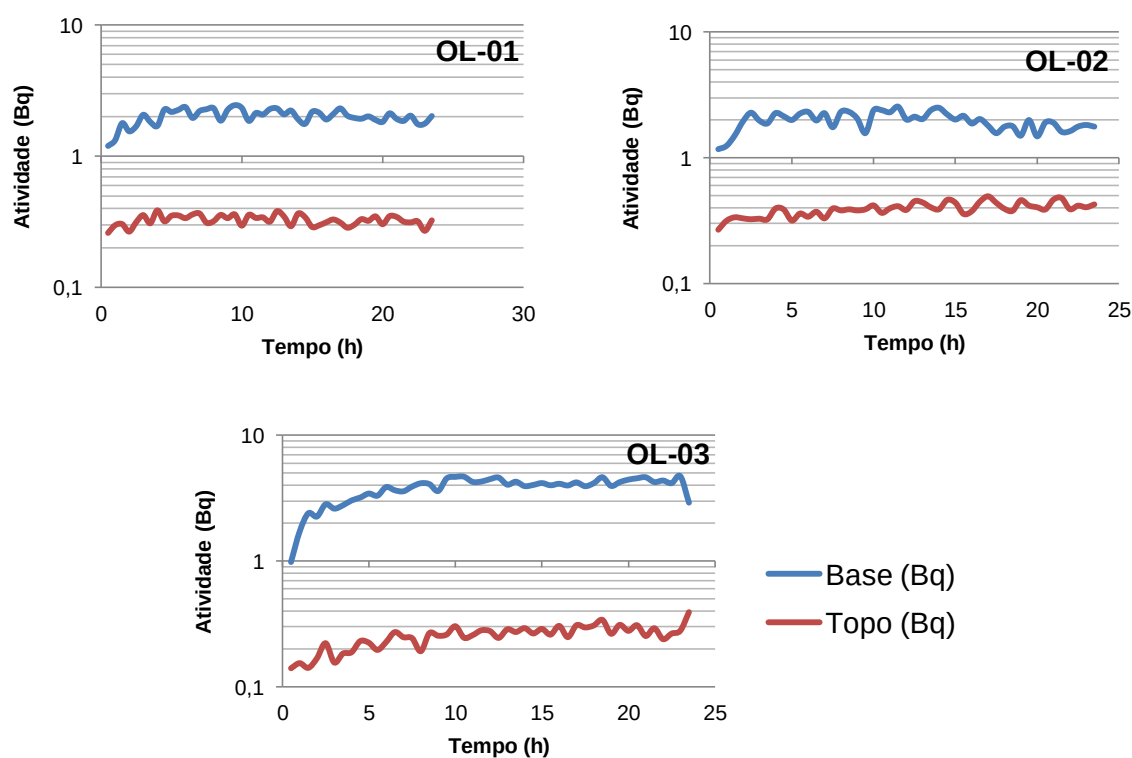
Figura 48 - Crescimento do radônio-222 na base e no topo da coluna de solo coletada no município de Igarassu (Coluna IG-01 e IG-02).



Fonte: Próprio autor.

A diminuição de atividade para as colunas de solo aconteceu devida às propriedades físicas do solo e do gás. Dentre as propriedades físicas, a baixa porosidade e o decaimento radioativo são provavelmente os maiores responsáveis pela diferença entre o número de átomos no topo da coluna e na base. Similarmente, observaram-se diferenças entre as atividade de Rn-222 entre o topo e a base para as colunas de solo de Olinda (Figura 49).

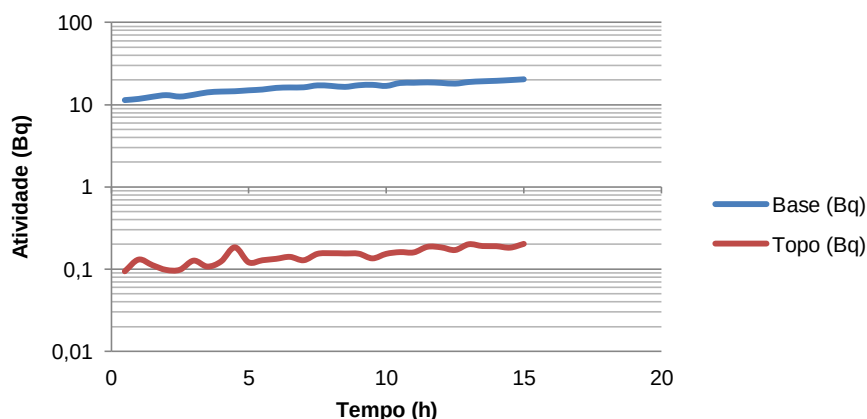
Figura 49 - Crescimento das atividades de Rn-222 na base e no topo das colunas de solo coletada no município de Olinda (OL-01, OL-02 e OL-03).



Fonte: Próprio autor.

Contudo, a coluna de solo amostrada na Cidade do Recife teve uma diferença bem maior com relação à concentração de radônio na base e no topo quando comparada com as colunas dos demais municípios (Figura 50).

Figura 50 - Crescimento das atividades de Rn-222 na base e no topo da coluna de solo coletada na Cidade do Recife (Coluna de solo RC-01).



Fonte: Próprio autor.

A diferença entre a base e o topo da coluna da amostra (Figura 50) chegou a duas ordens de grandezas. Isso foi causado, provavelmente, pelas características do substrato, que é um produto de terraplanagem realizada há cerca de 20 anos atrás para a construção do CRCN-NE, ou seja, solo bastante compactado e pouco desenvolvido quanto à microporosidade.

6.2.2. Parâmetros do transporte difusivo de Rn-222 no solo

Os valores encontrados para os parâmetros de transporte difusivo de Rn-222 nas colunas de solos da RMR estão na Tabela 8. Distribuição lognormal foi encontrada para os dados de difusividade efetiva do radônio nos solos da RMR. A mediana para os dados não normalizados de difusividade efetiva foi $0,06 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, com valor máximo de $0,29 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e mínimo de $0,0076 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Os valores encontrados foram cerca de 10 vezes menores do que aqueles normalmente reportados em literatura (CHAUHAN; CHAKARVARTI, 2002). Contudo, Sasaki et al. (2006) encontraram coeficientes de difusão efetiva para solos japoneses na mesma ordem de grandeza dos solos estudados no presente trabalho. Por outro lado, Tanner (1964) reportou dados da difusividade efetiva de solos insaturados com coeficientes menores que $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 8 - Valores encontrados para parâmetros de difusão de Rn-222 nas colunas de solos da RMR.

Identificação	Difusividade Efetiva ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Comprimento de Difusão (m)
IG-01	0,080 $\pm$ 0,016	0,20 $\pm$ 0,09
IG-02	0,29 $\pm$ 0,08	0,4 $\pm$ 0,2
IG-03	0,27 $\pm$ 0,05	0,36 $\pm$ 0,15
IG-04	0,10 $\pm$ 0,03	0,21 $\pm$ 0,12
IG-05	0,11 $\pm$ 0,04	0,23 $\pm$ 0,13
OL-01	0,033 $\pm$ 0,002	0,13 $\pm$ 0,03
OL-02	0,053 $\pm$ 0,005	0,16 $\pm$ 0,05
OL-03	0,00764 $\pm$ 0,0006	0,060 $\pm$ 0,017
RC-01	0,00866 $\pm$ 0,00019	0,064 $\pm$ 0,010

Fonte: Próprio autor.

Para o comprimento de difusão, o valor médio encontrado para as amostras de solo foi 0,20 m com um valor mínimo de 0,06 m e máximo de 0,36 m. Os dados de comprimento de difusão mostraram chegaram a 1 ordem de grande menor do que é comumente encontrados na literatura (CHAUHAN; CHAKARVARTI, 2002; TANNER, 1964).

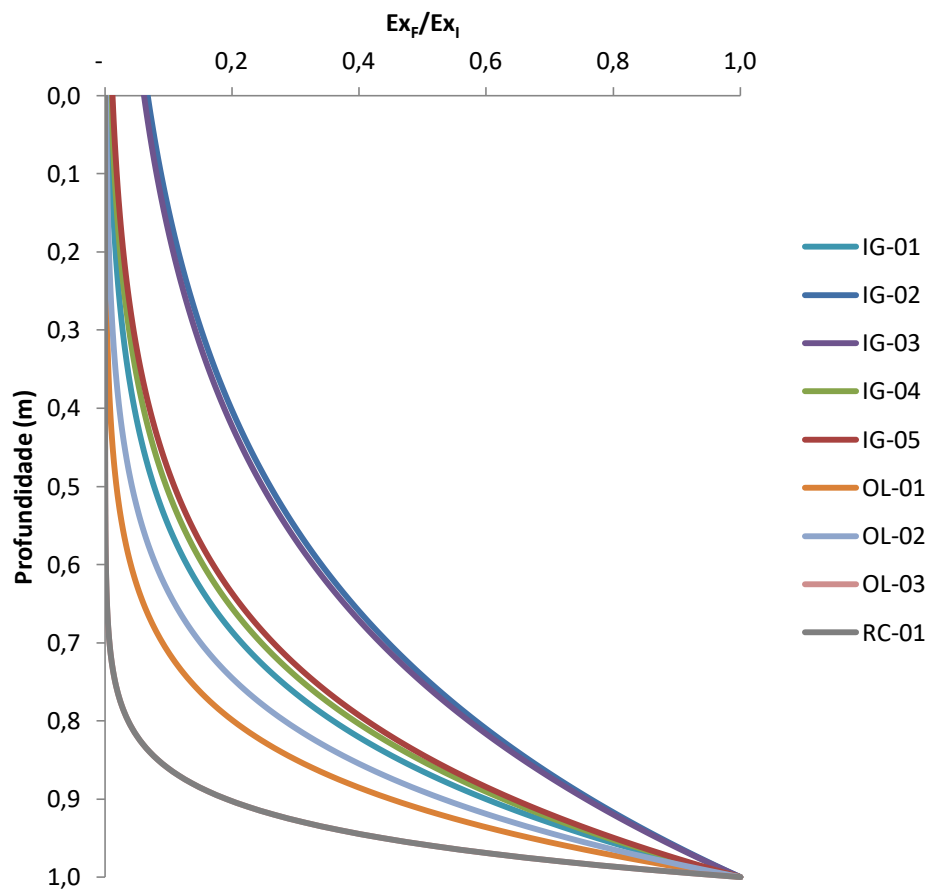
O fosforito uranífero localizado em camadas mais profundas que o comprimento de difusão médio nos solos com mesmas características físicas daqueles utilizados nesse trabalho possivelmente contribui pouco para as concentrações de atividade de radônio em ambientes residenciais. Contudo, levantamento radiométrico da concentração de radônio-222 em ambientes residenciais da RMR torna-se necessário para a comprovação dessa hipótese.

6.2.3. Transporte de Rn-222 para regiões ricas em fosforito uranífero

A difusividade efetiva foi utilizada para a simulação da razão entre o Rn-222 exalado por um depósito com fosforito uranífero (Ex_F) e o radônio exalado (Ex_i)

em diversas profundidades dos solos na RMR (Figura 51). Os solos coletados no Município de Igarassu são os que possuem a menor redução entre a atividade de Rn-222 na base e a dos outros pontos da coluna de solo. Além disso, pode-se observar que os solos urbanos RC-01, OL-01, OL-02 e OL-03 tiveram maior redução entre a concentração na base e os outros pontos da coluna de solo. Isso ocorreu porque os solos urbanos são provenientes de terraplenagem, enquanto os solos coletados em Igarassú são florestais com atividade biológica. A presença de raízes, por exemplo, gera caminhos preferenciais para a difusão de Rn-222.

Figura 51 - Simulação da razão entre o Rn-222 exalado por um depósito com fosforito uranífero (Ex_F) e o radônio exalado (Ex_I) em diversas profundidades dos solos na RMR.



Fonte: próprio autor

Dentre os solos de Igarassú, as amostras IG-02 e IG03 apresentaram maiores propriedades de difusão de radônio devido ao maior grau de desenvolvimento dos solos. Dentre as amostras coletadas no Município de Olinda, OL-02 apresentou maior difusão de radônio, mesmo tendo resíduos urbanos. A presença de raízes provavelmente favoreceu a maior difusão entre as amostras coletadas em Olinda. Por outro lado, a amostra coletada em Recife RC-01 teve menor propriedade de difusão de Rn-222, provavelmente por ser um solo compactado de terraplenagem. Desse modo, solos compactados podem diminuir consideravelmente a exalação de Rn-222, principalmente em regiões com fosforito uranífero próximo à superfície. Contudo, a maior compactação do solo pode ocasionar outros problemas ambientais como o aumento de escoamento superficial, a erosão do horizonte superficial e a perda de solos em grandes quantidades, que podem ser transportados como sedimentos em suspensão, impactando outras regiões de grande importância ambiental como estuários, por exemplo.

6.3. Conclusões parciais

O delineamento experimental e a metodologia utilizada mostraram-se adequadas para a determinação dos parâmetros de transporte de radônio-222 em solos da RMR. Tanto o Coeficiente de Difusão Efetiva quanto o Comprimento de Difusão foram estimados em valores mais baixos daqueles encontrados na literatura. Porém, alguns autores obtiveram valores de Difusividade Efetiva e de Comprimento de Difusão semelhantes aos encontrados nesse trabalho.

Os solos florestais tiveram maiores valores dos parâmetros de transporte difusivo de Rn-222, provavelmente relacionados com a maior atividade biológica. Já os solos urbanos tiveram as propriedades de difusão do radônio menos favoráveis devido à compactação ocasionada por terraplenagem.

7. NÍVEL DE RADÔNIO E PARÂMETROS DE TRANSPORTE EM SOLOS DE MATA ATLÂNTICA PERTENCENTE À RMR.

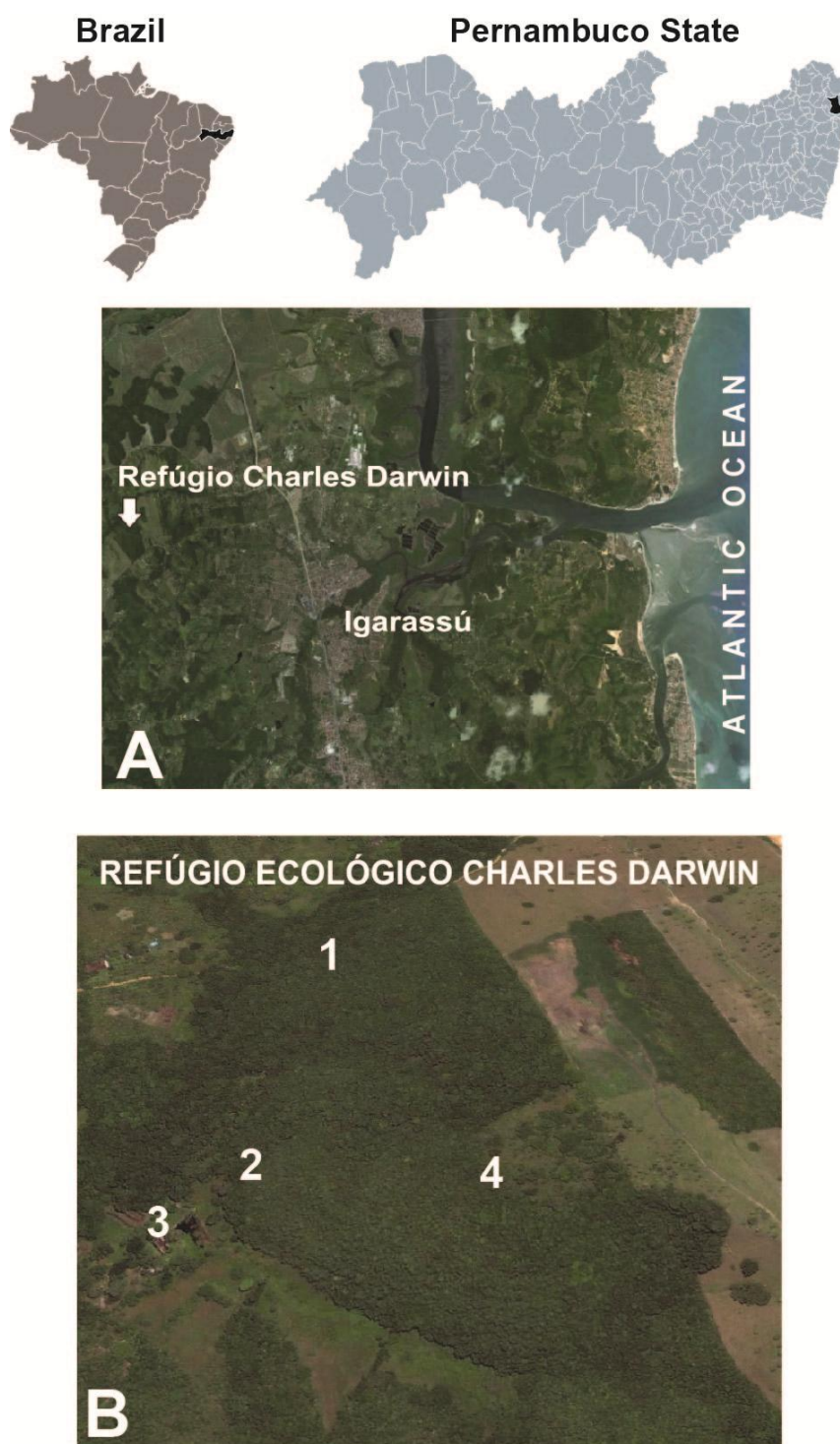
Em um ecossistema florestal, a porosidade do solo é aumentada pela atividade resultante de organismos vegetais e animais, com destaque para os microrganismos (SANTIAGO; BARROS, 2003). Portanto, o processo de transporte, devido à alta permeabilidade do solo, pode aumentar significativamente a quantidade de ^{222}Rn emanada para a atmosfera. Considerando a inexistência de estudos envolvendo a investigação de ^{222}Rn em solos de Mata Atlântica, esse capítulo representa o primeiro estudo de caso sobre a contribuição de radônio para a radioatividade presente no gás de solos da Mata Atlântica. Foram avaliados no Refúgio Ecológico Charles Darwin - RECD, a taxa de emissão de radônio do solo (E) e a permeabilidade (k). O risco para a saúde derivado da exposição ao radônio associado a uma construção na região (RI) foi estimado usando cálculo proveniente de modelos descritos na literatura (NEZNAL et al., 2004). Uma regressão linear foi aplicada entre a concentração de atividade de radônio e o tempo de medição para garantir uma melhor qualidade dos resultados analíticos, de modo a estimar a taxa de emissão de ^{222}Rn no solo.

7.1. Experimental

7.1.1. Área de estudo

O primeiro estudo de determinação de radônio em um ecossistema de floresta tropical foi realizado na unidade de conservação da Mata Atlântica denominada Refúgio Ecológico Charles Darwin – RECD, localizada no município de Igarassu, estado de Pernambuco, Brasil (coordenadas 7°48'51"S; 34°57'13"W). O RECD é um pequeno fragmento florestal inserido em uma paisagem muito complexa, próximo a pastagens e a atividades agrícolas (Figura 52).

Figura 52 - Localização do Município de Igarassu, Pernambuco, Brasil. (A) Situação ambiental do Refúgio Ecológico Charles Darwin – RECD. (B) Seleção dos pontos (1, 2, 3 e 4) de amostragem do RECD



Fonte: FARIAS et al. (2016).

A geologia da região compreende rochas sedimentares, arenitos argilitos da formação barreira do Neógeno (SOUZA, 2006). O clima é quente-úmido com outonos e invernos chuvosos e temperatura média anual de 25 °C, enquanto a precipitação pluviométrica acumulada em um ano alcança 2.000 mm. Tipicamente, a copa das árvores atinge 8 m a 15 m de altura, embora, em algumas áreas, o dossel não é contínuo, pois a floresta ainda está sob restauração natural devido ao impacto antropogênico sofrido anteriormente. A peculiaridade dessa unidade de conservação é a proximidade (com aproximadamente 5 km) da região naturalmente rica em fosforito uranífero (SOUZA, 2006).

7.1.2. Amostragem

A estratégia de amostragem compreendeu o levantamento radiométrico utilizando um cintilômetro portátil para o reconhecimento dos níveis de radiação gama da unidade de conservação e a seleção dos pontos de amostragem para a determinação do radônio no solo. Esta determinação foi realizada por meio de um detector do tipo câmara de ionização. Já para a determinação da permeabilidade do radônio utilizou-se o mesmo detector acoplado a um multisensor de pressão/fluxo, enquanto a estimativa da taxa de emanção no solo foi realizada com a RadonBOX[®] acoplada ao detector.

7.1.3. Análises radiométricas e cálculos

7.1.3.1. Levantamento radiométrico

O cintilômetro portátil Saphymo Srat, modelo SPP2-NF (Figura 53), foi utilizado para monitorar a radiação gama de fundo (*background*) da unidade de conservação. Esse equipamento possui um cristal de NaI(Tl) com diâmetro e comprimento de 1,5" e 1", respectivamente.

Figura 53 - Cintilômetro SAPHYMO, modelo SRAT-SPP/2, utilizado para seleção dos pontos de estudos.



Fonte: Próprio autor.

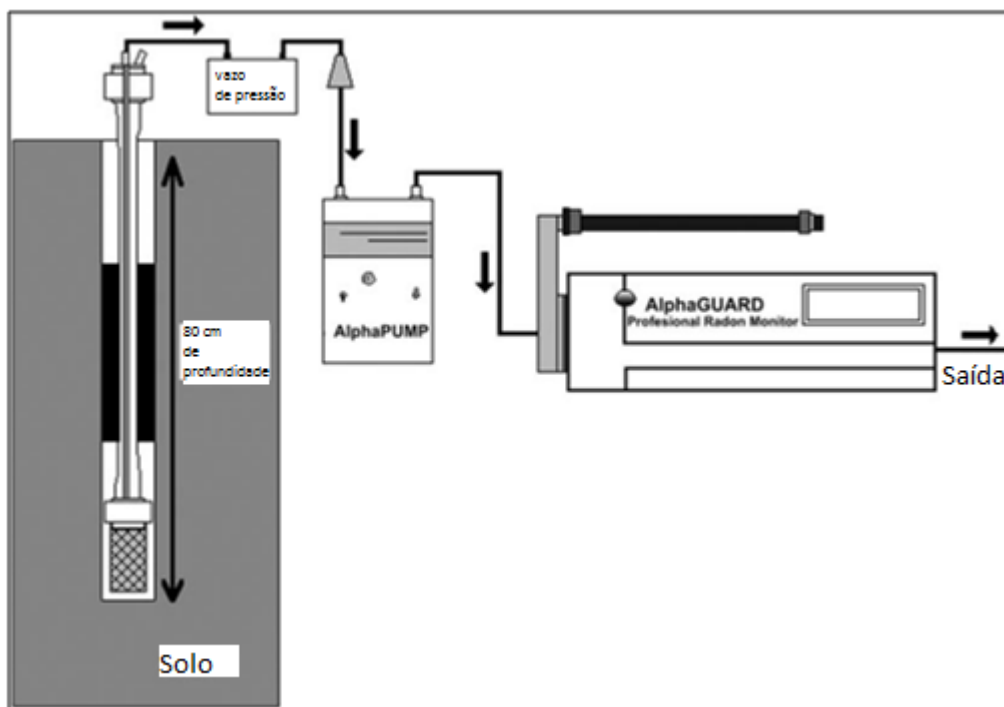
A unidade de conservação foi monitorada durante seis horas com medições realizadas a uma distância de 0,7 m do solo durante a expedição. As leituras foram realizadas com a configuração de leitura do cintilômetro variando de 0-150 cps (SOUZA, 2006). Um mapa radiométrico da unidade de conservação foi obtido pelo uso do programa de computador Surfer® após análise de variograma e emprego do método de krigagem para 28 pontos.

7.1.3.2. Concentração de ^{222}Rn no solo e permeabilidade do gás

Por meio de um detector do tipo câmara de ionização, modelo Alphaguard, produzido pela Genitron®, e uma sonda de solo de 1 m de comprimento, a concentração de atividade de ^{222}Rn no solo foi determinada nas áreas selecionadas durante o levantamento radiométrico. A amostragem de ar ocorreu em uma coluna de solo com profundidade de 0,8 m. O ar foi acumulado em uma câmara de pressão utilizando a bomba alphaPUMP, Genitron® (Figura 54). Depois de atingir o equilíbrio de pressão, a amostra de

ar foi direcionada para o detector para a determinação da atividade de radônio no solo (Bq.m^{-3}). Durante aproximadamente duas horas, as medidas foram efetuadas em intervalos de 10 minutos. Os resultados foram armazenados na memória do dispositivo para posterior análise interpretativa no laboratório.

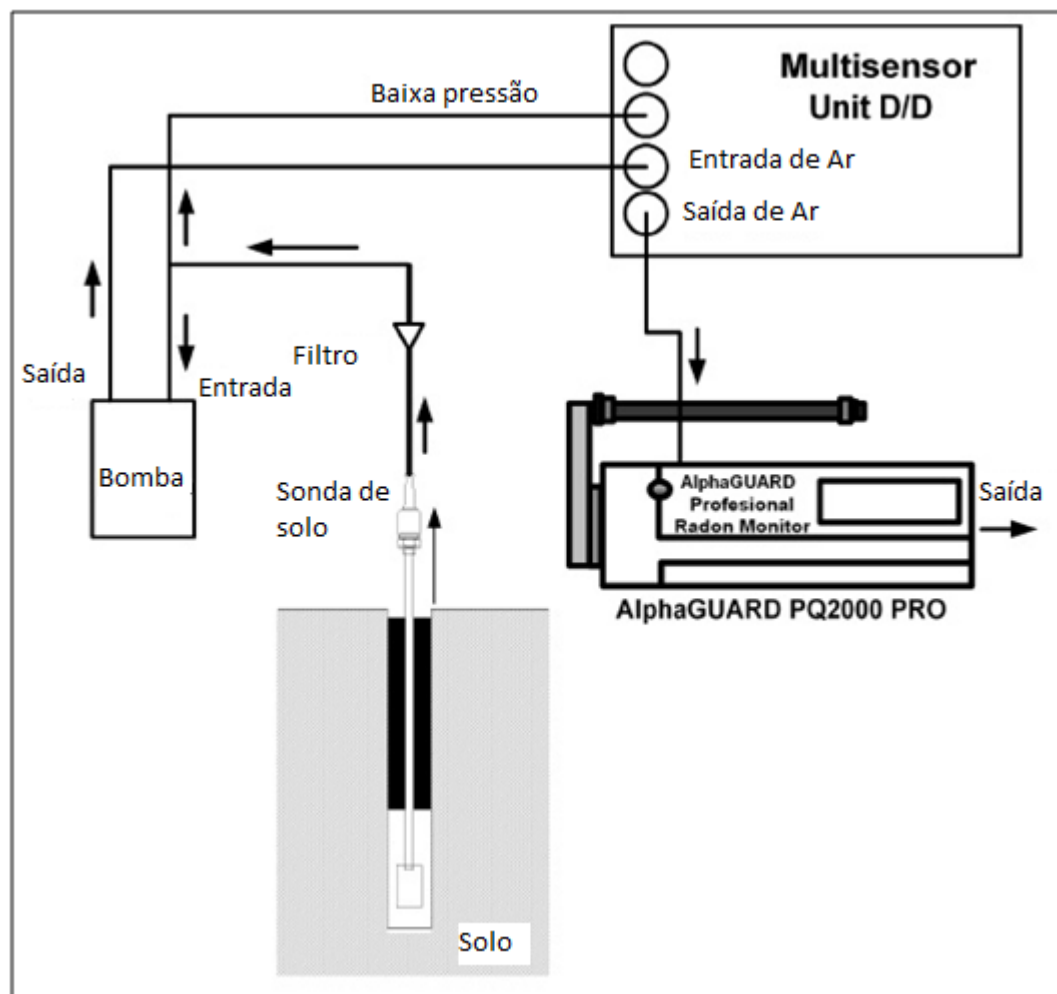
Figura 54 - Esquema para a determinação de radônio no solo.



Fonte: VAUPOTIC et al., 2010

A determinação da permeabilidade no solo foi realizada por meio do mesmo instrumento que detectou a concentração de atividade de ^{222}Rn no solo. Contudo, um multisensor modelo Unit D/A produzido pela Genitron[®] foi utilizado para monitorar a pressão e o fluxo de ar (Figura 55).

Figura 55 - Esquema para a determinação da permeabilidade do radônio no solo.



Fonte: VAUPOTIC et al. (2010)

A Equação 36 da Lei de Fick's modificada para a difusividade foi utilizada para calcular a permeabilidade (VAUPOTIC et al., 2010):

$$k_{soil} = \mu \frac{Q}{W \cdot \Delta P} \quad (36)$$

em que,

ΔP = diferença de pressão gerada pelo fluxo de ar na atmosfera e no gás no solo (sonda) em Pascal

Q = fluxo de ar em $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para amostragem de ar

W = parâmetro referente ao formato da sonda solo-gás (m)

μ = viscosidade dinâmica do ar ($1,8 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$)

O modelo descrito por Neznal et al. (2004) foi aplicado para estimar o risco potencial associado ao radônio em uma área construída (RP), empregando a concentração do gás no solo (C_A) e a permeabilidade (k), como mostra a Equação 37:

$$RP = \frac{C_A - 1}{(-\log(k) - 10)} \quad (37)$$

O risco devido ao radônio associado a uma construção na região (RI) indica o nível de risco relacionado ao radônio do solo. Ao considerar o valor de RP, o solo pode ser classificado nas seguintes categorias para seu emprego em construções (VAUPOTIC et al., 2010):

- RI elevado para RP maior que 35;
- RI médio para RP entre 10 e 35,
- RI baixo para RP menor que 10.

7.1.3.3. Taxa de emissão

A taxa de emissão ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) do solo foi determinada por meio de uma câmara de emissão, modelo RadonBOX (Figura 56), com os mesmos equipamentos (detector e bomba) descritos anteriormente.

Figura 56 – Sistema de detecção utilizando a câmara RadonBOX para a determinação da emissão de ^{222}Rn em campo.



Fonte: Próprio autor

O cálculo da concentração de radônio foi baseado na taxa de crescimento do radônio na câmara versus o tempo ($\frac{dN}{dt}$), que é dada pela taxa de emissão (E) por unidade de área (a), corrigida pela taxa de decaimento do radônio (λN). Como o produto entre a constante de decaimento e o tempo é muito menor que 1 ($\lambda t \ll 1$), o cálculo pode ser simplificado pela Equação 38 (TUFAIL et al., 1992):

$$E = \frac{V \cdot C}{a \cdot t} \quad (38)$$

em que,

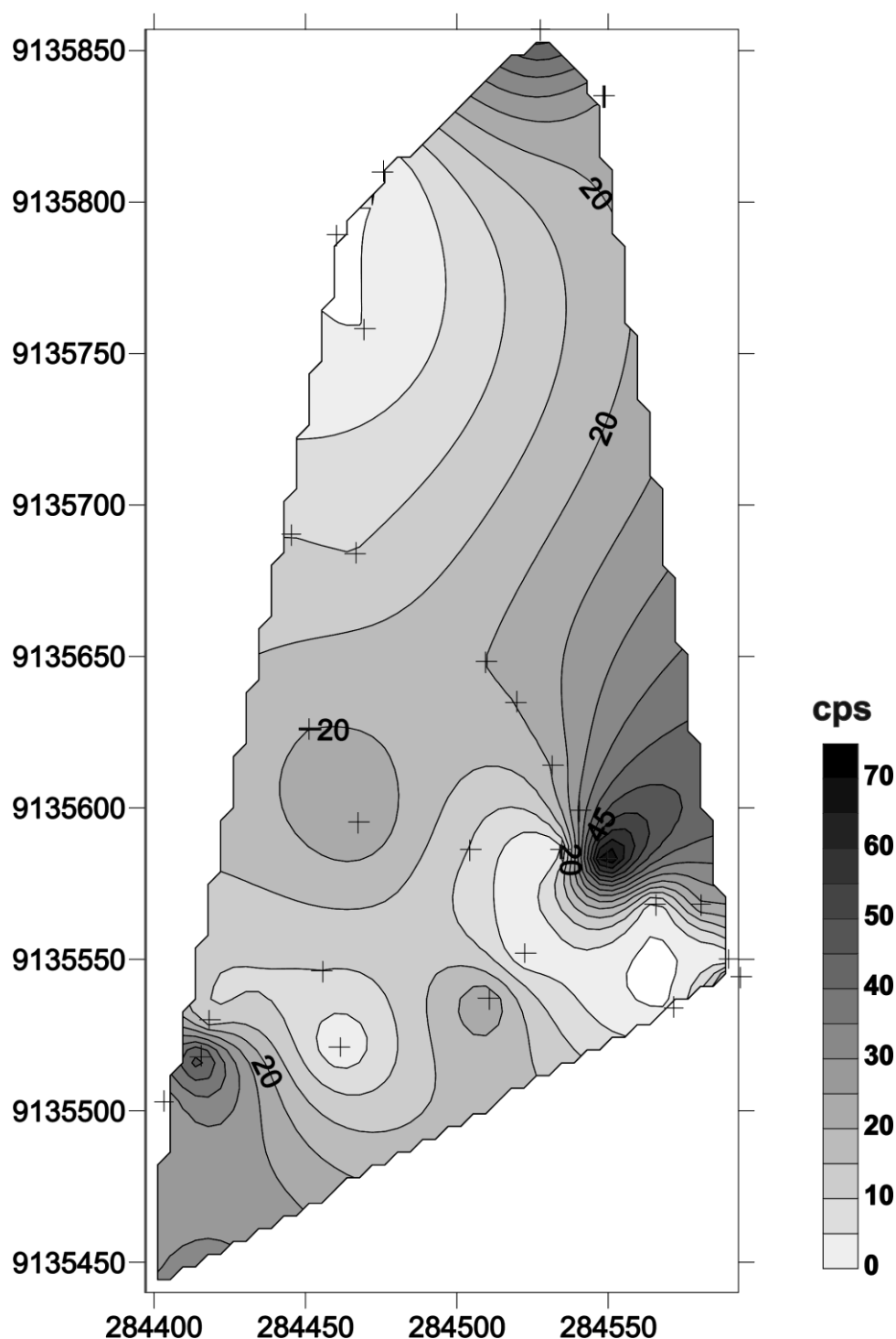
V é o volume da câmara de emissão ($3,4 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ para a RadonBOX); C é a concentração de radônio ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$); a é a área de exalação ($2,109 \times 10^{-1} \text{ m}^2$ para a RadonBOX); t é o tempo da determinação (h) e E é a taxa de emissão ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). A determinação foi realizada por aproximadamente duas horas em cada ponto da Figura 52. A partir das relações entre os elementos da Equação

38, há claramente uma dependência linear entre a concentração de atividade de ^{222}Rn e o tempo de medição. Portanto, antes de calcular a taxa de emissão (E), os dados das determinações de concentrações de atividade durante o tempo de medição de 3.500 s a 6.500 s (melhor condição para determinação) foram testados a partir de um modelo de regressão linear em nível de 95 % de confiança. Este procedimento permitiu a melhoria da qualidade dos resultados, além de proporcionar uma melhor estimativa de C para o cálculo da taxa de emissão.

7.2. Resultados e discussão

Segundo o levantamento radiométrico, o nível de radiação mais baixo para a radiação de fundo foi de 5 cps (contagens por segundo) para o Refúgio Ecológico Charles Darwin - RECD. A Figura 57 mostra o mapa da radiometria obtido para os níveis de radiação gama na unidade de conservação. A maior taxa de contagem encontrada na parte central da RECD foi de 75 cps, isto é, quinze vezes superior ao valor da radiação de fundo da região. Os resultados foram bastante semelhantes aos obtidos por Souza (2006) para áreas do fosforito uranífero no Estado de Pernambuco, Brasil.

Figura 57- Mapa da análise radiométrica no Refúgio Ecológico Charles Darwin. + = Pontos de Amostragem para levantamento radiométrico.



Fonte: Próprio autor.

Contudo, Souza (2006) encontrou área de elevada radioatividade em Abreu e Lima, Município do Estado de Pernambuco, cujo valor da taxa de contagem

para a radiação gama atingiu 250 cps. Com base na Figura 57, foram selecionados quatro pontos de amostragem para a realização de medições da concentração de atividade do radônio no solo (Figura 57 e Tabela 9).

Os valores das concentrações de atividade do radônio no solo foram da mesma ordem de grandeza daqueles reportados em outras regiões (VAUPOTIC et al., 2010; NEZNAL et al., 2004). Um coeficiente de correlação de Pearson de 0,94 foi significativo, com nível de confiança de 95%, indicando que a principal origem do aumento da taxa de radiação de fundo (cps) no RECD foi o radônio e/ou radionuclídeos da série do ^{238}U . Como era de se esperar, o elevado valor de 40 kBq.m^{-3} corresponde ao ponto de amostragem número 4, que apresentou as maiores taxas de contagem no levantamento radiométrico (Tabela 9).

Tabela 9 - Pontos de amostragem na Floresta de Mata Atlântica e coordenadas geográficas. Resultados de radiometria (CPS), concentração de atividade do ^{222}Rn no solo, permeabilidade na forma de $-\log(k)$, potencial de radônio em uma área construída (RP), risco associado ao radônio em uma construção na área (RI) e a taxa de emissão dos solos da Mata Atlântica.

Ponto	Coordenadas geográficas	cps	^{222}Rn no solo (kBq.m^{-3})	$-\log(k)$	RP	RI	Taxa de emissão ($\text{mBq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
1	07°48'48"S; 34°57'14"W	25	2,59 ± 0,17	12	0,3	B	13,5 ± 1,6
2	07°48'58"S; 34°57'18"W	50	7,0 ± 0,9	12	2,0	B	n.a.
3	07°49'00"S; 34°57'18"W	35	5,2 ± 0,3	12	1,6	B	20 ± 2
4	07°48'56"S; 34°57'15"W	75	40,2 ± 1,4	11	39	A	n.a.

Kunovska et al. (2012) observaram uma distribuição log-normal de ^{222}Rn no solo, de modo que este valor anômalo pode estar também associado à variabilidade natural do gás no solo da floresta. No entanto, a permeabilidade é outro parâmetro a ser considerado para a avaliação da região quanto à emissão de radônio, principalmente para o caso do ponto 4. Os resultados dos ensaios de permeabilidade do gás no solo estão também apresentados na

Tabela 9, na qual o ponto de amostragem 4 mostrou-se como a maior permeabilidade. Aparentemente a elevação da região e a presença de vegetação nesse ponto contribuíram para o maior desenvolvimento do solo, resultando em valores mais elevados de permeabilidade do gás (Tabela 9). Solos ricos em substâncias húmicas tendem a ser mais ricos em metais que solos arenosos e, frequentemente, contêm mais radônio que solos mineralizados na mesma área (NEZNAL et al., 2004).

Por outro lado, os demais solos florestais apresentaram valores de permeabilidade semelhantes entre si. Este resultado foi, provavelmente, associado a condições ambientais menos favoráveis para o desenvolvimento do solo nas condições de altitudes mais baixas. A medida de permeabilidade do radônio-222 no solo foi fortemente correlacionada com a concentração do gás radônio no solo com nível de confiança de 95 %, indicando a importância de se estimar esses parâmetros para estudos de dosimetria ambiental. A concentração de atividade de radônio e a permeabilidade do solo demonstraram estar relacionadas exponencialmente com a taxa de contagem da radiação gama na região.

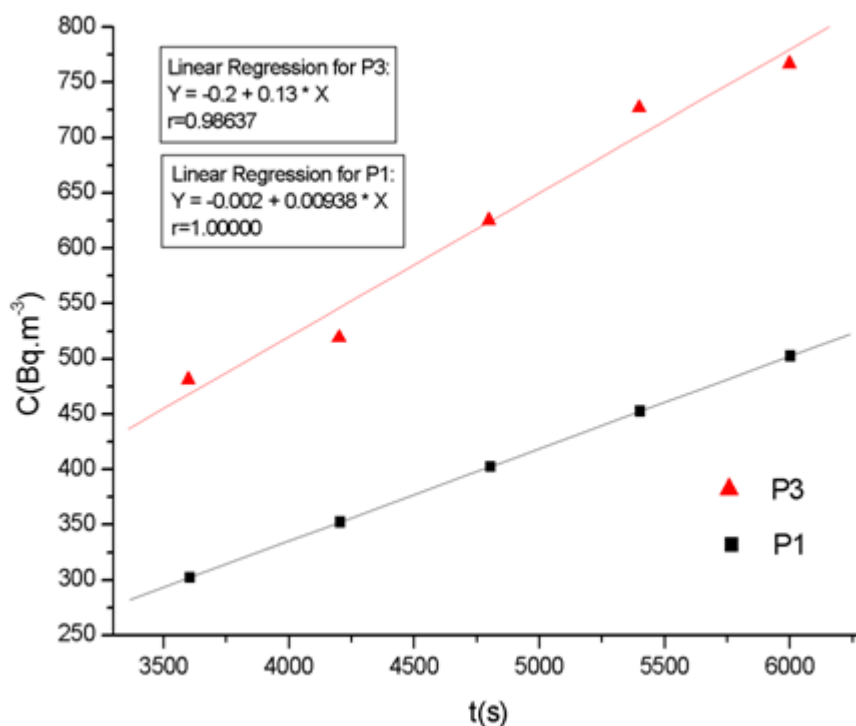
Com base na concentração de atividade do gás radônio no solo e da permeabilidade do solo, foi possível avaliar o potencial de radônio de um local de uma construção (RP) para prever os impactos do radônio sobre a região. Para isso, a RP foi calculada para os pontos de amostragem do RECD (Tabela 9).

Por meio do cálculo de RP, os resultados do risco associado ao radônio de uma área construída (RI) também são apresentados na Tabela 9, indicando baixo risco ao radônio, caso sejam executadas construções nos locais estudados, exceto para o ponto de amostragem 4. Embora a concentração do gás radônio no solo não tenha sido tão elevada, em comparação com outras áreas enriquecidas em fosforitos uraníferos, a elevada permeabilidade contribuiu para um valor elevado de RP para esta área. Isto sinaliza para possíveis problemas ambientais e de saúde devido à emissão de radônio, no caso de construções de moradias e/ou ambientes fechados na região do ponto 4.

Uma avaliação minuciosa dos efeitos da exposição ao radônio, no que se refere ao risco à saúde, deve considerar, tanto a taxa de exalação de radônio, como a permeabilidade e a concentração de radônio no solo.

Para a predição das doses em ambientes fechados, é necessário o conhecimento da emissão do radônio (VAUPOTIC et al., 2010). No entanto, depois das determinações, é interessante testar o modelo de regressão linear para permitir a aplicação da Equação 38 para estimar a taxa de emissão do radônio. Para isso, os modelos de regressão linear foram ajustados para os pontos de amostragem 1 e 3 (Figura 58).

Figura 58 - Crescimento do ^{222}Rn em função do tempo de determinação da emissão no solo. Modelo de regressão linear para taxa de emissão de radônio no solo. P1 = Ponto de amostragem 1. P3 = Ponto de amostragem 3.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 9 mostra os valores calculados para a taxa de emissão de ^{222}Rn (em $\text{mBq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), ao aplicar-se a Equação 38. A taxa de emissão média foi de $16,8 \text{ mBq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ na RECD, sendo menor que os valores reportados na literatura (VAUPOTIC et al., 2010). Para os pontos de amostragem 2 e 4, as

concentrações de radônio no solo em função da duração da medição não se ajustaram ao modelo de regressão linear ao nível de confiança de 95%, impossibilitando, assim, reportar as taxas de emissão de radônio. Este problema foi associado ao posicionamento incorreto da RadonBOX, permitindo que o gás escapasse da caixa durante as medições.

7.3. Conclusões parciais

O Refúgio Ecológico Charles Darwin - RECD foi escolhido para uma abordagem inovadora e abrangente de parâmetros do nível de radônio e do transporte desse gás no sistema solo-ar. Mesmo em uma pequena área, foram obtidos diferentes valores para a concentração de ^{222}Rn no solo, permeabilidade do solo gás, radônio potencial (RP) e o risco ao radônio (RI) para uma região construída e para a emissão de radônio. As condições ambientais e a presença de vegetação foram atribuídas como sendo associadas ao aumento tanto da permeabilidade do solo como da concentração do radônio do solo. Com base no cálculo da relação RI/RP, o radônio mostrou-se de elevado risco à saúde no caso de construção para um ponto estudado (Ponto 4). As taxas de emissão do radônio também foram determinadas para duas regiões e os valores mostraram-se baixos em comparação com aqueles disponíveis na literatura.

8. CONCLUSÕES GERAIS

As conclusões desta pesquisa, apresentadas a seguir, demonstram que os objetivos gerais propostos inicialmente foram atingidos. Vale ressaltar a importância dos resultados, tanto pelo caráter pioneiro, como inovador, ao determinar parâmetros decorrentes da presença de ^{226}Ra e ^{222}Rn em solos da região fosfática do Nordeste, incluindo um estudo de caso em solos da Mata Atlântica.

Verificou-se uma elevada concentração de ^{226}Ra nas amostras de fosforitos coletados na RMR. Considerando que foi observada uma relação linear positiva entre a concentração de fósforo e a concentração de atividade de ^{226}Ra , a exalação de ^{222}Rn tende a ser aumentada nos solos nas regiões próximas aos locais em que o fosforito aflora. Esse fato reforça a relevância desse estudo e leva à necessidade de um maior aprofundamento por meio de trabalhos futuros.

Os sistemas de medição utilizados nos ensaios de campo e de laboratório preencheram os requisitos exigidos para os experimentos, fato comprovado pelos testes realizados na câmara de calibração para detectores de radônio RN1-CRCN, com o detector AlphaGUARD, certificado pelo fabricante, e com o modelo de predição da concentração de ^{222}Rn . A partir dessas aferições garantiu-se o nível metrológico dos estudos de transporte de ^{222}Rn nos solos da RMR e das determinações de concentração de atividade do gás.

A metodologia utilizada na determinação dos parâmetros de emissão de radônio em amostras de fosforito uranífero mostrou-se adequada. Essa constatação é corroborada pelos valores encontrados para a emissão mássica e pelo poder de emissão, ambos com a mesma ordem de grandeza reportada pela literatura.

Além disso, foi observada uma relação entre a concentração de ^{226}Ra e o poder de emissão do ^{222}Rn nas amostras de fosforito, sendo essa inversa e seguindo uma função logarítmica.

A investigação da contribuição da radioatividade dos solos de Mata Atlântica para a dose na população mostrou-se inovadora e abrangente. Mesmo em uma pequena área, foram obtidos diferentes valores para as concentrações de ^{222}Rn no solo, permeabilidade do solo gás, radônio potencial (RP) e o risco ao radônio (RI) para uma região com construções e para a emissão de radônio.

Com base na relação RI/RP, o radônio mostrou-se de elevado risco à saúde no caso de construções em algumas áreas. As taxas de emissão do radônio também foram determinadas para duas regiões e os valores mostraram-se baixos em comparação com aqueles disponíveis na literatura.

REFERÊNCIAS

ALMAYAH, B A; TAJUDDIN, A.A.; JAAFAR M.S. In situ soil ^{222}Rn and ^{220}Rn and their relationship with meteorological parameters in tropical Northern Peninsular Malaysia. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 90, p.11–20, 2013.

AMIN, B.S., RAMA, Using radon as probe for investigating characteristics of fractures in crystalline minerals. **Nucl. Instrum. Methods**, B17, p.527–529, 1986.

BARTLETT, D. T. Radiation protection aspects of the cosmic radiation exposure of aircraft crew. **Radiation Protection Dosimetry**, Vol. 109, No. 4, p. 349-355, 2004.

BATISTONI, G.; FERRARI, A.; PELLICIONI, M.; VILLARI, R. Monte Carlo calculation of the angular distribution of cosmic rays at flight altitudes. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 112, No. 3, p. 331–343, 2004.

BRUZZI, L., BARONI, M., MAZZOTTI, G., MELE, R., RIGHI, S. Radioactivity in raw materials and end products in the Italian ceramics industry. **Journal of Environmental Radioactivity**, **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 47, p. 171-181, 2000.

CEMBER, H; JOHNSON, T. E. **Introduction to Health Physics**. Ed. 4, p. 427-477, 2009.

CHAUHAN, R.P.; CHAKARVARTI, S.K. Radon diffusion through soil and fly ash: effect of compaction. **Radiation measurements**, v.35, p.143-146,2002.

CHEN, J.; RAHMAN, N. M.; ATIYA,I. B. Radon exhalation from building materials for decorative use. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.101, p. 317–322, Canada, 2010.

COBERTT, D.R., BURNETT, W.C.; CABLE, P.H.; CLARK, S.B. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site. **Journal of Hydrology**, v. 203, p. 209-227, 1997.

CORBETT, D.R.; DILLON, K.; BURNETT, W.; CHANTON, J. Estimating the groundwater contribution into Florida Bay via natural tracer, ^{222}Rn and CH_4 . **Limnology and Oceanography**, v. 45, p. 1546-1557, 2000.

COSMA, C.; DANCEA, F.; JURCUT, T.; RISTOIU, D. Determination of ^{222}Rn emanation fraction and diffusion coefficient in concret using accumulation chamber and the influence of humidity and radium distribution. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 54, p. 467-473, 2001.

CPRM 2005 - PROJETO CADASTRO DE FONTES DE ABASTECIMENTO POR ÁGUA SUBTERRÂNEA ESTADO DE PERNAMBUCO - DIAGNÓSTICO

DO MUNICÍPIO DE IGARASSU. ACESSADO: 27/09/2015, DISPONÍVEL EM: <<http://www.cprm.gov.br/rehi/atlas/paranaguá/relatorios/IGAR072.pdf>>.

DURRING - **RAD7 RADON DETECTOR:Owner's Manual**. 2012.

ELLISON, S.L.R.; WILLIAMS, A. – EURACHEM. **EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. Terceira edição, p. 26-31, 2011.

ESTELLITA, L.; SANTOS, A.M.A., ANJOS, R.M., YOSHIMURA, E.M., VELASCO, H., SILVA, A.A.R.; AGUIAR, J.G. Analysis and risk estimates to workers of Brazilian granitic industries and sandblasters exposed to respirable crystalline silica and natural radionuclides. **Radiation Measurements**. v. 45, p. 196-203, 2010.

FARIAS, E.E.G.; SILVA NETO, P.C.; SOUZA, E.M.; DE FRANÇA, E.J., HAZIN, C.A. Radon levels and transport parameters in Atlantic Forest soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.307, p.811-815, 2016.

FERRY, C.; RICHON, P.; BENEITO, A.; CABRERA, J.; SABROUX J.C. An experimental method for measuring the radon-222 emanation factor in rocks. **Radiation Measurements**, v.35, p. 579 – 583, 2002.

FONSECA NETO, J. C.1979 – Projeto fosfato na faixa sedimentar costeira Pernambucana–Paraíba. Renfe, DNPM/CPRM, Fi,V.1, 124.

GARVER, E & BASKARAN; M. Effects of heating on the emanation rates of radon-222 from a suite of natural minerals. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 61, p. 1477–1485, 2004.

GAZINEU, M.H.P. **Teores de radionuclídeos em processos de extração e de produção de petróleo no nordeste do Brasil**. Tese de doutorado, PROTEN-DEN/UFPE, 2005.

GHIASSI-NEJAD, M., BEITOLAH, M. M., FALLAHIAN, N., AMIDI, J., RAMEZANI, H. Concentrations of natural radionuclides in imported mineral substances. **Environment International**, Vol. 26, p. 557-560, 2001.

GREEMAN, D.J. & ROSE, A. W.; Factors controlling the emanation of radon and thoron in soils of the eastern U.S.A. **Chemical Geology**, v.129, p. 1-14, 1996.

GROVES-KIRKBY, C.J; DENMAN, A.R.; PHILLIPS, P.S.; CROCKETT, R.G.M.; WOOLRIDGE, A.C.; TORNBERG, R. Radon mitigation in domestic properties and its health implications—a comparison between during-construction and post-construction radon reduction. **Environment International**, v. 32, p. 435 – 443, 2006.

GROVES-KIRKBY, C.J.; TIMSON, K.; SHIELD, G.; DENMAN, A.R.; ROGERS, S.; PHILLIPS, P.S. Lung-cancer reduction from smoking cessation and radon remediation: A preliminary cost-analysis in Northamptonshire, **UK. Environment International**, v. 37, p. 375–382, 2011.

GUTIÉRREZ, J.L.; GARCIA-TALavera, M.; PEÑA, V.; NALDA, J.C.; VOYTCHÉV, M.; LÓPEZ, R. Radon emanation measurements using silicon photodiode detectors. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 60, p.583-587, 2004.

HAZIN, C.A. **Release of Radon from Showers and Its Influence on the Balance of Radon Indoors**. PhD thesis, Georgia Institute of Technology, 1990.

IAKOVLEVA, V.S.; RYZHAKOVA, N.K. A Method for Estimating the Convective Radon Transport Velocity in Soil. **Radiation Measurements**, v. 36, p. 389-391, 2003.

IBGE-2015. acessado em: 27/09/2015, disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=260680>>

ICRP – International Commission on Radiological Protection. Lung Cancer Risk from Radon and Progeny And Statement on Radon. **ICRP Publication**, Publication 115, 2010.

ICRP – International Commission on Radiological Protection. Exposure and dose to lung tissues, **Annals of the ICRP**, V. 17, issue 1, p. 11-17, 1987.

ISO 13528 - INTERNATIONAL STANDARD - **Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**. 1º edição, 2005.

JAYARATNE, E.R.; LING, X.; MORAWSKA, L. Role of vegetation in enhancing radon concentration and ion production in the atmosphere. **Environ. Sci. Technol.** V. 45, p. 6350–6355, 2011.

JELLE, B. P. Development of a model for radon concentration in indoor air. **Science of the Total Environment. Stoten**, v. 416, p.343-350, 2012.

KANNAN, V., RAJAN, M.P., IYENGAR, M.A.R., RAMESH, R. Distribution of natural and anthropogenic radionuclides in soil and beach sand samples of Kalpakkam (India) using hyper pure germanium (HPGe) gamma ray spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 57, p. 109–119, 2002.

KOVLER, K., HAQUIN, G., MANASHEROV, V., NEEMAN, E., LAVI, N. Natural radionuclides in building materials available in Israel. **Building and Environment**. v.37, p. 531-537, 2002.

KUNOVSKA, B.; IVANOVA, K.; STOJANOVSKA, Z.; VUCHKOV, D.; ZANEVA, N. Measurements of radon concentration in soil gas of urban areas, **Rom. J. Phys.**, v. 58, p. s172-s179, 2013.

LEE, S.C.; KIM, C.K.; LEE, D.M.; KANG, H.D. Natural radionuclides contents and radon exhalation rates in building materials used in South Korea. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 94, n. 3, p. 269–274, 2001.

LIMA, R.A. **Avaliação da Dose na População da Região Urano-Fosfática do Nordeste que Utiliza os Recursos Hídricos da Região**. Tese de doutorado, Livro 21173, IPEN- CNEN/USP, 1996.
http://biblioteca.universia.net/html_bura/ficha/params/id/29736896.html.

MALTA, M., CARVALHO, F. P. Radionuclides in marine mammals off the Portuguese coast. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 102. p. 473-478, 2011

MCCOY, C.A.; CORBETT, D.R.; CABLE, J.E.; SPRUILL, R.K. Hydrogeological characterization of southeast coastal plain aquifers and groundwater discharge to Onslow Bay, North Carolina (USA). **Journal of Hydrology**, v. 339, p. 159-171, 2007.

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, Jan/Jun 2002.

MIRANDA, M.V.F.E.S. **Estudo dos níveis de emissão de ^{222}Rn presentes nos materiais radioativos de ocorrência natural – NORM**. tese de dissertação de mestrado, UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

MORAWSKA, L.; PHILLIPS, C.R. Dependence of the radon emanation coefficient on radium distribution and internal structure of the material. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 1783-1797, 1992.

MORE, R & MORE, W.S.; Mechanism of transport of U-Th series radioisotopes from solids into ground water. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 395-399, 1984.

MUJAHID, S.A., HUSSAIN, S., DOGAR, A.H, KARIM, S. Determination of porosity of different materials by radon diffusion. **Radiation measurements**, v. 40, p.106-109, 2005.

NACULA, A.K.; SAINI, R.S.; GOYAL, S.K.; CHAUHAN, R.P.; CHAKARVARTI, S.K.; Indoor radiation levels enhanced by underground radon diffusion. **Asian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 275-278, 2009.

NAZAROFF, W.W. Radon transport from soil to air. **Rev. Geophys**, v.30, p. 137–160, 1992.

NEZNAL, M.; NEZNAL, M.; MATOLIN, M.; BARNET, I.; MIKSOVA, J. **The New Method for Assessing the Radon Risk of Building Sites**. Czech Geological Survey Special Papers, v. 16, Czech Geological Survey, Prague, 2004.

OTA, M.; YAMAZAWA, H. Forest floor CO₂ flux estimated from soil CO₂ and radon concentrations. **Atmos. Environ.** v.44, p. 4529-4535, 2010.

PAIVA, J.D.S.; SOUSA, E.E.; FARIAS, E.E.G.; CARMO, A.M.; SILVA FILHO, C.A.; DE FRANÇA, E.J. Applied tools for determining low-activity radionuclides in large environmental samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, V.306, p.631-636, 2015.

PESSOA, F.C.S.; **Radionuclídeos Naturais em Águas Minerais Comercializadas no Estados de Pernambuco**. Dissertação de mestrado, PROTEN-DEN/UFPE, 2010.

PRZYLIBSKI, T.A. Estimating the radon emanation coefficient from crystalline rocks into groundwater. **Applied Radiation and Isotopes**, v.53, p.473-479, 2000.

REZENDE, N.G.A.M. O fosfato de Olinda e os conflitos de mineração. Recife: **CPRM**, 19p, 1994.

SANTOS, R.I., NIENCHESKI, F; BURNETT, W.; PETERSON, R.; CHANTON, J.; ANDRADE, C.F.F.; MILANI, I.B., SCHMIDT, A., KNOELLER, K. Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 353, p. 275-293, 2008.

SASAKI, T., GUNJI, Y., OKUDA, T. Transient-diffusion measurement of radon in Japanese soils from a mathematical point of view. **J. Nucl. Sci. Technol.** v.43 (7), p. 806–810, 2006.

SAKODA, A.; HANAMOTO, K.; ISHIMORI, Y.; KATAOKA, T.; KAWABE, A.; YAMAOKA, K. First model of the effect of grain size on radon emanation. **Appl. Radiat. Isotopes**, v.68, p.1169–1172, 2010.

SAKODA, A.; ISHIMORI, Y.; YAMAOKA, K. A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mill tailing and fly ash. **Applied Radiation and Isotopes**. V.69,p.1422–1435, 2011.

SANTIAGO, A.C.P.; BARROS, I.C.L. Pteridoflora do Refúgio Ecológico Charles Darwin (Igarassú, Pernambuco, Brasil). **Acta Bot. Bras.**, v.17, p.597-604, 2003.

SEMKOW, T.M. Recoil-emanation theory applied to radon release from mineral grains. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 54, p. 425–440, 1990.

SHARAF, J.M.; HAMIDEEN, M.S.; SALEH, H.H. Impact of Superficial Building Materials on Indoor Radon Level. **Jordan Journal of Physics**. v. 8, n. 3, p. 165-176, 2015.

SHWEIKANI, R., RAJA, G. Design, Construct and test of a calibration radon chamber. **Radiation Measurement**. V. 40, p. 316-319, 2005.

SILVA, C. M.; SOUSA, G. H.; AMARAL, R. S. Determinação da concentração de urânio em poços de abastecimento público da região urano-fosfática de Pernambuco. **Revista da associação de pós-graduandos em física**, DOI: [10.5196/physicae.3.8](https://doi.org/10.5196/physicae.3.8), disponível em: <http://www.ifi.unicamp.br/physicae/ojs2.1.1/index.php/physicae/article/view/physicae.3.8>, acessado em: 16 de janeiro de 2012.

SOUZA, E.M. **Estratigrafia da seqüência Clástica inferior (Andares comiciano-maastrichtiano inferior) da Bacia Paraíba e suas implicações paleoestratigráficas**. Tese de doutorado, UFPE-CTG, 2006. disponível em: http://biblioteca.universia.net/html_bura/ficha/params/id/29736896.html, acessado em: 16 de janeiro de 2015.

TANNER, A. B., Radon migration in the ground: A review, in **Natural Radiation Environment**, edited by J. A. S. Adams and W. M. Lowder, p.161-190, University of Chicago Press, Chicago, Ill., 1964.

TUFAIL, M.; KHAN, M. A.; AHMAD, N.; KHAN, H. A.; ZAFAR, M. S. Measurements of radon concentration in some cities of Pakistan. **Nuclear Technology Publishing**, Vol. 40, p. 39-44, 1992.

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and effects of ionizing. **United Nations Publication**. New York, 2010.

USEPA-2015, METHOD 3052: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES, acessado em: 27/09/2015, disponível em: <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>

VALLADARES, D.L.; SILVA, A.A.R.; LACERDA, T.; ANJOS, R.M.; RIZZOTTO, M.; VELASCO, H.; ROSAS, J.P.; TOGNETTI, G.; YOSHIMURA, E.M.; AYUB, J. Using ^{222}Rn as a tracer of geodynamical processes in underground environments. **Sci. Total Environ.**, v.2, p.468–469, 2014.

VAUPOTIC, J.; GREGORIC, A.; KOBAL, I.; ZVAB, P.; KOZAK, K.; MAZUR, J.; KOCHOWSKA, E.; GRZADZIEL, D. Radon concentration in soil gas and radon exhalation rate at the Ravne Fault in NW Slovenia. **Nat. Hazards Earth Syst. Sci.**, v.10, p. 895-899, 2010.

VIANA E T, BATISTA M A, TORMENA C A, COSTA A C S, INOUE T T Atributos físicos e carbono orgânico em latossolo vermelho sob diferentes sistemas de uso e manejo. **R. Bras. Ci. Solo**, v.35, p.2105-2114, 2011.

WEN T, DU J, JI T, WANG, X., DENG B. Use of ^{222}Rn to trace submarine groundwater discharge in a tidal period along the coast of Xiangshan, Zhejiang, China. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v.299, p.53–60, 2014.

WILKENING, M.; **Radon in the environment.** Studies in Environmental Science, Elsevier Science Publishers B.V., n. 40, p.43-58, Amsterdam,1990.

ZUNIC Z S, KOBAL I, VAUPOTIC J, KOZAK K, MAZUR J, BIROVLJEV A, JANIK M, CELIKOVIC I, UJIC P, DEMAJO A, KRSTIC G, JAKUPI B, QUARTO, M.; BOCHICCHIO, F. High natural radiation exposure in radon spa areas: a detailed field investigation in Niska Banja (Balkan region). **J. Environ. Radioactiv.**, v.89, p. 249-260, 2006.

APÊNDICE A - TRABALHO PUBLICADO COMO
PRIMEIRO AUTOR



Radon levels and transport parameters in Atlantic Forest soils

Emerson Emiliano G. de Farias¹ · Paulo C. da Silva Neto¹ · Ebenézer M. de Souza¹ ·
Elvis J. De França¹ · Clovis A. Hazin¹

Received: 1 October 2014

© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

Abstract In natural forest soils, the radon transport processes can be significantly intensified due to the contribution of living organism activities to soil porosity. In this paper, the first results of the radon concentrations were obtained for soil gas from the Atlantic Forest, particularly in the Refúgio Ecológico Charles Darwin, Brazil. The estimation of permeability and radon exhalation rate were carried out in this conservation unit. For forested soils, radon concentrations as high as 40 kBq m⁻³ were found. Based on the radon concentrations and on the permeability parameter, the results indicated considerable radon hazard for human occupation in the neighborhood.

Keywords ²²²Rn · Activity concentration · Soil permeability · Tropical forest · Tracer

Introduction

Radon is a natural radioactive gas released during the radioactivity decay chain of ²³⁸U, being present in most ecosystem compartments. Apart from its importance as health hazard associated with lung cancer disease, this radioactive gas has been used as tracer for geodynamical processes [1], underground water discharges [2], submarine underground water discharge [3] and global warming studies [4, 5].

In soil, after decay of ²²⁶Ra from the mineral matrix, ²²²Rn migrates through macropores in a process called emanation [6–8], followed by diffusion and advective transport within the soil profile. Due to its half-life of 3.82 days, ²²²Rn can migrate over long distances compared to its analogous radionuclide, ²²⁰Rn (half-life of 55.6 s), from the ²³²Th series. After transport within the soil column, ²²²Rn can be released into the atmosphere. For soils, the range for the emanating fraction (EF) was estimated to be 5–70 % [8]; however, according to Sakoda et al. [8], a representative value of EF for soil is 20 %. Advective transport is controlled by Darcy's law, in which the relevant parameter is permeability, while the diffusion coefficient is controlled by the porosity and soil permeability [9]. The porosity and permeability quantifies the ability of ²²²Rn ability to be moved due to a concentration gradient from higher to lower gas concentrations.

In a natural forest ecosystem, soil porosity is increased by the activity of organisms resulting from the interaction among microorganisms, animals and plant roots [10]. Therefore, the transport process in these highly permeable soils can significantly increase the amount of ²²²Rn released to the atmosphere. Considering the inexistence of studies involving radon investigation in the Atlantic Forest, this work aims at the first evaluation of the radon concentrations for soil gas in this biome. Assessments of the soil exhalation rate (*E*) and permeability (*k*) were performed in the Refúgio Charles Darwin, Igarassú Municipality, Pernambuco State, Brazil. Radon risk of a building site (RI) was estimated using calculations available elsewhere [11]. The linear regression model applied to measurements of radon activity concentration versus time has improved quality of the analytical results in order to estimate the radon exhalation rate.

✉ Emerson Emiliano G. de Farias
emersonemiliano@yahoo.com.br

¹ Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Recife-Pernambuco 50740-540, Brazil

Experimental

Studied area

The first investigation of radon measurements in a natural forest ecosystem was carried out in the Atlantic Forest conservation unit Refúgio Ecológico Charles Darwin—RECD, located in Igarassú municipality, State of Pernambuco, Brazil (coordinates: 7°48′51″S; 34°57′13″W). RECD is a small forest fragment inserted in a very intricate landscape, close to pastures and agricultural activities (Fig. 1).

The region geology consists of sedimentary rocks from Neogene. The hot-wet climate encompasses rainy Autumn/Winter with annual mean temperature and precipitation of 25 °C and 2000 mm, respectively. Typical tree canopy reaches 8–15 m, although some areas are still under natural forest restoration (presence of lianas and woody-vines) due to past anthropogenic impacts. A peculiar characteristic of this conservation unit is the proximity of a region naturally

rich in phosphate (phosphorite) [12]. This rock features high uranium concentration with outcrops occurring even in the Metropolitan Region of Recife, Pernambuco State, Brazil. In 1940, rocks from the Olinda Municipality, Pernambuco State, Brazil, showed considerable amounts of uranium in the phosphorite (up to 300 mg kg⁻¹ U₃O₈) [12]. Successive geological studies have indicated a discontinuous layer of phosphorite stretching along the North Coast of Pernambuco, through the Municipalities of Paulista, Abreu e Lima and Igarassú [12].

Sampling

The sampling strategy encompassed a radiometric surveys using a portable scintillometer for assessing the levels of gamma radiation and for the selection of sampling points (Fig. 1B), radon measurements in soil by means of a ionizing chamber detector, the determination of radon permeability using an ionization chamber detector plus a multi-sensory unit for flow and pressure monitoring and, finally, the estimation of radon exhalation in soil through a radon-box coupled to an ionization chamber detector.

Radiometric analyses and calculation

The portable scintillometer Saphymo Srat, model SPP2-NF, was used to monitor the gamma radiation background in the conservation unit. This equipment comprises a NaI(Tl) crystal with diameter and length of 1.5" and 1", respectively. During 6 h, the conservation unit was monitored by measurements carried out at 0.7 m from soil. Readings were obtained with a setup range of 0–150 cps. A radiometric map for the conservation unit was obtained by using the Surfer software for variogram analysis and kriging techniques.

By using an ionization chamber detector, Alphaguard from Genitron®, and a 1 m soil probe, the radon activity concentration in soil gas was determined in the areas selected during the radiometric survey. The air sampling occurred within a 0.8 m soil depth. Air was accumulated in a pressure vessel using the AlphaPUMP, Genitron®. After reaching the pressure equilibrium, air sample was directed to the detector for measuring the radon activity in the soil (Bq m⁻³). During approximately 2 h, measurements were carried out at 10 min intervals. Results were stored in the device memory for further interpretive analysis in the laboratory.

The permeability determination in soil was carried out by means of the same apparatus; however a multisensor unit D/A from Genitron® was employed for monitoring the air pressure and flow. Equation 1 gives the Fick's Law modified to diffusivity to calculate permeability [13],

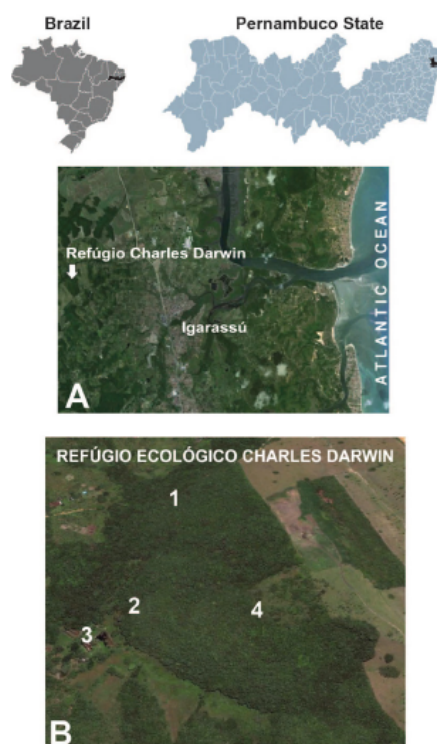


Fig. 1 Localization of the Igarassú Municipality, Pernambuco State, Brazil. **A** Environmental situation of the Refúgio Ecológico Charles Darwin—RECD. **B** Selected sampling points of RECD

$$k_{\text{soil}} = \mu \frac{Q}{W \cdot \Delta P} \quad (1)$$

where ΔP is the pressure difference generated by the air flow in the atmosphere and in the soil gas (probe) in Pascal. Q is the air flow of soil in $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$. The multisensor unit was able to provide both variables. W is the shape parameter of the soil-gas probe (m), while μ is air dynamic viscosity ($1.8 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$).

The model described by Neznal et al. (2004) was applied to estimate the radon potential of a building site (RP) by using the radon concentration in soil gas (C_A) and soil permeability (k) according to Eq. 2:

$$RP = \frac{C_A - 1}{(-\log(k) - 10)} \quad (2)$$

The radon index of a building site (RI) indicates the level of risk for radon released from the soil. By considering the RP values, the soil could be classified into high risk (RP higher than 35), medium risk (RP between 10 and 35) and low risk (RP lower than 10) for building [13].

The radon exhalation rate ($\text{Bq m}^{-2} \text{s}^{-1}$) from the soil was measured through the exhalation box, RadonBOX model, by using the same detector and pump described above. The calculation of the radon concentration was based on the growth rate of radon in the chamber versus time ($\frac{dN}{dt}$), which is given by the gas exhalation rate (E) per unit area (A), corrected for the decay rate of radon (λN). When the product between the decay constant and the time is much lower than 1 ($\lambda t \ll 1$), the calculation can be simplified by the Eq. 3 [14].

$$E = \frac{V \cdot C}{a \cdot t} \quad (3)$$

in which, V is the volume of the exhalation box ($3.4 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ for the RadonBOX); C is radon concentration (Bq m^{-3}); a is attachment area ($2.109 \times 10^{-1} \text{ m}^2$ for RadonBOX) and E is exhalation rate ($\text{Bq m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Measurements were carried out by approximately 2 h. Equation 3 can be inverted, $C = \frac{E \cdot a \cdot t}{V}$, so that by plotting C against t , E can be estimated by linear regression. Since data points measurements between 3500 and 6500 s, counting values were guaranteed to be above the detection limit and a better number of adjustable points were obtained.

Results and discussion

According to the radiometric survey, the lower background level for gamma radiation was 5 counts per second (cps) for the Refúgio Ecológico Charles Darwin—RECD. Figure 2

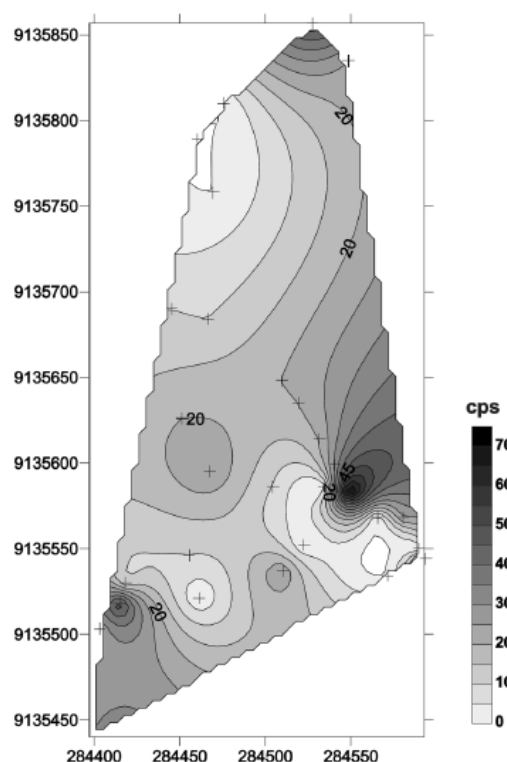


Fig. 2 Map of radiometric analysis at the Refúgio Ecológico Charles Darwin. + sampling points for radiometric survey

shows the radiometric map obtained for the gamma radiation levels in the conservation unit. The maximum count rate found in the central portion of RECD was 75 cps, or fifteen times above mean background radiation.

Based in Fig. 2, the selection of four sampling points allowed carrying out the measurements of radon activity concentration in soil gas (Fig. 1; Table 1). The values of radon activity concentrations in soil gas were of the same order of magnitude of those found elsewhere [13, 14]. A Pearson correlation coefficient of 0.94 was significant at the 95 % confidence level; however there was an indication that the main origin of background gamma radiation in the RECD was the radon itself and/or radionuclides from the U-238 series. As it was expected, the high value of 40 Bq m^{-3} corresponded to the sampling point number 4 (Table 1), which had the highest count rate in the radiometric survey (Table 1).

Kunovska (2012) observed a lognormal distribution of ^{222}Rn in soil gas, so that, this anomalous value can be also associated to the natural variability of the radon in soil gas.

Table 1 Atlantic Forest sampling point and geographic coordinates

Sampling point	Geographic coordinates	Radiometry (cps)	^{222}Rn in soil gas (kBq m^{-3})	k (10^{-12} m^2)	$-\log(k)$	RP	RI	Exhalation rate ($\text{mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
1	07°48'48"S; 34°57'13"W	25	2.59 ± 0.17	1.55	12	0.88	Low	13.5 ± 1.6
2	07°48'58"S; 34°57'18"W	50	7.0 ± 0.9	1.38	12	3.22	Low	N.a.
3	07°49'00"S; 34°57'18"W	35	5.2 ± 0.3	1.38	12	2.26	Low	20 ± 2
4	07°48'55"S; 34°57'14"W	75	40.2 ± 1.4	5.76	11	39	High	N.a.

Radiometry results, activity concentration of radon in soil gas, permeability (k), radon potential of a building site (RP), radon index of a building site (RI) and exhalation rate for Atlantic Forest soils

N.a. not available

Soil permeability results are presented in Table 1, in which the sampling point 4 showed the highest permeability values. It seems that the high altitude and the presence of vegetation in this point have enhanced the soil development (very deep and moderately consolidated grains), resulting in higher soil permeability values. On the other hand, the other forested soil (sampling point 2) showed permeability similar to the other areas. This result was probably associated to less favorable environmental conditions for soil development in the lower altitudes. The soil permeability measurement was strongly correlated to the radon concentration in soil gas at the 95 % confidence level, indicating the importance of estimating these parameters for environmental dosimetry studies. As it was observed before for radon concentration in soil gas and the radiometric values, there was no significant correlation at the 95 % confidence level between permeability and gamma radiation in the area. Both soil gas radon and permeability seemed to be related to gamma counting, at least for the results obtained in this study.

Based on the radon activity concentration in soil gas and soil permeability, it was possible to evaluate the radon potential of a building site (RP) to predict radon impacts on the region. For this, RP was calculated for the sampling points from the RECD (Table 1).

By means of RP calculation, radon risk results of a building site (RI) were also presented in Table 1, indicating low radon risk of building site for all studied areas, except for sampling point 4. Although the radon concentration in soil gas has been not so high compared to other enriched areas [13], the high permeability has contributed for a high RI for this area. This may imply environmental and health problems due to radon emanation in the case of buildings in the neighborhood.

An unbiased assessment of health risk effects of radon should also consider the radon exhalation measurements since permeability and radon concentration in soil gas are mainly employed to estimate the radon risk index for a building site. Predict of the indoor environmental doses can be based on radon exhalation [13]. Linear regression according Eq. 3 is shown for sampling points 1 and 3 in Fig. 3.

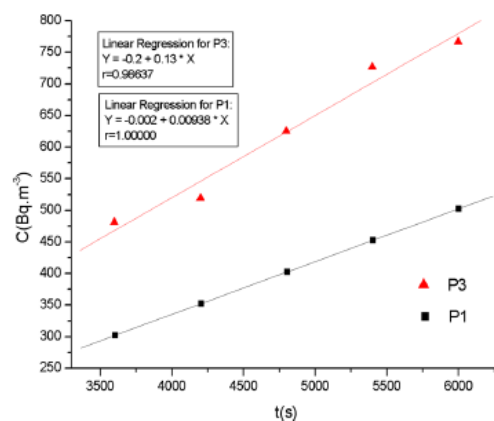


Fig. 3 Growths of ^{222}Rn in function of measurement time. Fitted liner regressions for calculation of exhalation rate of radon in soils a Sampling point 2, b Sampling point 3

Table 1 shows the results of radon exhalation rate in $\text{mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The mean radon exhalation rate of $16.8 \text{ mBq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in RECD was lower than values reported elsewhere [13]. For sampling points 2 and 4, radon concentrations in soil gas versus measurement period did not show linear dependence at the 95 % confidence level. Therefore no values have been reported in the table. This problem was mainly caused by to incorrect positioning the radon-box, allowing gas to escape during measurements.

Conclusions

The Refúgio Ecológico Charles Darwin—RECD, a conservation unit of the Atlantic Forest, was chosen for an innovative and comprehensive approach of radon level and transport parameters. Even in a small area, different values for radon concentration in soil gas, soil permeability, radon potential (RP) and radon risk (RI) for a building site and

radon exhalation were obtained. Environmental conditions and the presence of vegetation were associated to the increase in soil permeability and radon concentration in soil gas. Based on the RP/RI calculation, radon has suggested an increasing of health hazard risks in the case of the buildings in certain areas. Radon exhalation rates were also estimated for two sites, being considered low compared to values available in the literature.

Acknowledgments The authors are thankful to the Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico—CNPq for the financial support.

References

- Valladares DL, Silva AAR, Lacerda T, Anjos RM, Rizzotto M, Velasco H, Rosas JP, Tognelli G, Yoshimura EM, Ayub J (2014) Using ^{222}Rn as a tracer of geodynamical processes in underground environments. *Sci Total Environ* 2:468–469
- Santos RI, Niencheski F, Burnett W, Peterson R, Chanton J, Andrade CFF, Milani IB, Schmidt A, Knoeller K (2008) Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. *J Hydrol* 353:275–293
- Wen T, Du J, Ji T, Wang X, Deng B (2014) Use of ^{222}Rn to trace submarine groundwater discharge in a tidal period along the coast of Xiangshan, Zhejiang, China. *J Radioanal Nucl Chem* 299:53–60
- Ota M, Yamazawa H (2010) Forest floor CO_2 flux estimated from soil CO_2 and radon concentrations. *Atmos Environ* 44:4529–4535
- Jayarajne ER, Ling X, Morawska L (2011) Role of vegetation in enhancing radon concentration and ion production in the atmosphere. *Environ Sci Technol* 45:6350–6355
- Nacula AK, Saini RS, Goyal SK, Chauhan RP, Chakarvarti SK (2009) Indoor radiation levels enhanced by underground radon diffusion. *Asian J Chem* 21(10):275–278
- Ferry C, Richon P, Beneito A, Cabrera J, Sabroux JC (2002) An experimental method for measuring the radon-222 emanation factor in rocks. *Radiat Meas* 35:579–583
- Sakoda A, Hanamoto K, Ishimori Y, Kataoka T, Kawabe A, Yamaoka K (2010) First model of the effect of grain size on radon emanation. *Appl Radiat Isot* 68:1169–1172
- Nazaroff WW (1992) Radon transport from soil to air. *Rev Geophys* 30:137–160
- Santiago ACP, Barros ICL (2003) Pteridoflora do Refúgio Ecológico Charles Darwin (Igarassú, Pernambuco, Brasil). *Acta Bot Bras* 17(4):597–604. doi:10.1590/S0102-3306200300040001 In Portuguese
- Nezmal M, Nezmal M, Matolin M, Barnett I, Miksova J (2004) The new method for assessing the radon risk of building sites. Czech Geological Survey Special Papers 16, Czech Geological Survey, Prague
- Amaral RS, Vasconcelos WE, Borges Silveira S V, Mazzilli BP (2005) Intake of uranium and radium-226 due to food crops consumption in the phosphate region of Pernambuco, Brazil. *J Environ Radioact* 82:383–393
- Vaupotic J, Gregoric A, Kobal I, Zvab P, Kozak K, Mazur J, Kochowska E, Grzadziel D (2010) Radon concentration in soil gas and radon exhalation rate at the Ravne Fault in NW Slovenia. *Nat Hazards Earth Syst Sci* 10:895–899
- Tufail M, Khan MA, Ahmad N, Khan HA, Zafar MS (1992) Measurements of radon concentration in some cities of Pakistan. *Nucl Technol Publ* 40:39–44

APÊNDICE B - TRABALHOS PUBLICADOS COMO
COLABORADOR

OCORRÊNCIA DE URÂNIO EM POCINHOS, PARAÍBA – A ANOMALIA DE SÍTIO BRAVO: PETROGRAFIA E RADIOMETRIA

Ebenézer Moreno de Souza
Emerson E. de Farias
Crescêncio Andrade Silva Filho
Heldio Pereira Villar
Elvis J. de França
Clovis A. Hazin

Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, Comissão Nacional de Energia Nuclear – DIAMB/CRCN-NE/CNEN, emsouza@cnen.gov.br, emersonemiliano@yahoo.com.br, candrade@cnen.gov.br, hpvillar@cnen.gov.br, ejfranca@cnen.gov.br, chazin@cnen.gov.br

RESUMO

A ocorrência uranífera de Sítio Bravo, Município de Pocinhos, Estado da Paraíba, Brasil, dista cerca de 50 km a noroeste de Campina Grande. Anteriormente, valores radiométricos da região encontrados acima da radiação de fundo foram considerados pontuais e restritos a um afloramento. Considerando-se a necessidade de detalhamento dessa anomalia, os estudos desenvolvidos neste trabalho visaram reconhecer a geologia e a radiometria associada, bem como o tipo de mineralização da rocha, os radionuclídeos presentes, suas respectivas atividades e frações de massa na rocha. Para isso, foram realizados perfis radiogeológicos perpendiculares às estruturas regionais e medições diretas de radioatividade utilizando cintilômetro. Também foram coletadas amostras de rocha nos afloramentos mineralizados existentes na porção mediana do perfil e na margem do riacho para análise por espectrometria gama de alta resolução. A rocha mineralizada é um granito de textura grossa a muito grossa, constituída de feldspato potássico (ortoclásio), plagioclásio, e muitos vazios. A descrição petrográfica em lâmina delgada revelou como minerais essenciais plagioclásio (albita-oligoclásio) e ortoclásio peritítico, enquanto os acessórios foram a biotita, inclusa nos grandes cristais alterados de plagioclásio, sericita, zircão, raros opacos (hematita) e pseudomorfos de biotita. Ocorrem alguns vacúolos decorrentes da lixiviação do quartzo (que está ausente). A lixiviação da sílica, a albitização, hematitização e o enriquecimento em urânio foram evidências de fenômenos do metassomatismo hidrotermal, responsável pela alteração do granito. Ao empregar espectrometria gama por meio de detector de germânio, as concentrações de atividade dos radionuclídeos na amostra de granitóide foram $19,2 \text{ kBq kg}^{-1} \pm 0,3 \text{ kBq kg}^{-1}$ para ^{238}U , $20,00 \text{ kBq kg}^{-1} \pm 0,10 \text{ kBq kg}^{-1}$ para ^{226}Ra , $2,02 \text{ kBq kg}^{-1} \pm 0,04 \text{ kBq kg}^{-1}$ para ^{232}Th e $0,40 \text{ kBq kg}^{-1} \pm 0,08 \text{ kBq kg}^{-1}$ para ^{40}K . A mineralização de urânio é epigenética, com origem metassomática, em que o urânio está associado à albitização, hematitização, lixiviação da sílica e enriquecimento do urânio na rocha hospedeira, similar a outras ocorrências no Nordeste.

Palavras-chave: granito, metassomatismo, ^{238}U , espectrometria gama, radioatividade natural.

ABSTRACT

The uraniferous occurrence of Sítio Bravo, Pocinhos, Paraíba State, Brazil, is located at 50 km northwest of Campina Grande, Paraíba State. Previously, the radiometric values of the region found above the background radiation were considered punctual and restricted to an outcrop. Taking into account the necessity of detailing of such anomaly, the studies carried out in this work focused at recognizing the geology and the radiometry associated, as well as the type of rock mineralization, the radionuclides, their respective activities and chemical element mass fractions in the rock. For this, radiogeologic profiles were carried out perpendicularly to the regional structures and measurements were performed along the profile. Rock samples were collected in the mineralized outcrops found in the profile center and the river margin. The mineralized rock is a granitoid rock with texture varying from gross to very gross and formed by potassic feldspate (orthoclase), plagioclase and several gaps. The petrographic description by means of thin section revealed as essential minerals the plagioclase (albite-oligoclase) and perthitic orthoclase, while the accessories were biotite, included in the huge altered plagioclase crystals, sericite, zircon, rare opaque minerals (hematite) and biotite pseudomorphs. There were some vacuoles derived from the quartz leaching (which is absent). The silica leaching, the albitization, the hematization and the uranium enrichment are evidences of hydrothermal metasomatism phenomenon, responsible for the granite alteration. By using high resolution gamma ray spectrometry by means of a germanium detector, the activity concentration of radionuclides in the granitoid rock were $19,2 \text{ kBq kg}^{-1} \pm 0,3 \text{ kBq kg}^{-1}$ for ^{238}U , $20,00 \text{ kBq kg}^{-1} \pm 0,10 \text{ kBq kg}^{-1}$ for ^{226}Ra , $2,02 \text{ kBq kg}^{-1} \pm 0,04 \text{ kBq kg}^{-1}$ for ^{232}Th and $0,40 \text{ kBq kg}^{-1} \pm 0,08 \text{ kBq kg}^{-1}$ for ^{40}K . The mineralization type was epigenetic with metasomatic origin, in which the uranium is associated to the albitization of host rock (granite).

Keywords: granite, metasomatism, ^{238}U , gamma spectrometry, natural radioactivity

INTRODUÇÃO

Situada no sítio Bravo, município de Pocinhos, Estado da Paraíba, Brasil, a ocorrência uranífera estudada neste trabalho foi objeto de pesquisa da extinta NUCLEBRAS Mineração - NUCLAM no ano de 1979 e foi abandonada por não ser significativa em termos de exploração do urânio. Contudo, nessa área foi verificada valores radiométricos bastante elevados em uma trincheira previamente escavada sobre os afloramentos.

A exposição à radioatividade natural é assunto bastante relevante para saúde humana, de modo que há

necessidade de estudos pormenorizados da ocorrência de anomalias radioativas, principalmente na Região Nordeste Brasileira devido a sua geodiversidade intrínseca. Para isso, este trabalho tem como fulcro a litologia hospedeira da mineralização, petrografia associada, tipo de mineralização, radiometria *in situ* e em laboratório utilizando espectrometria gama de alta resolução com detector de germânio hiperpuro (HPGe) para a determinação dos radionuclídeos. No campo foram realizados perfis geológicos e radiométricos em toda área do entorno da anomalia e medições perpendiculares à trincheira.

OCORRÊNCIA DE URÂNIO EM POCINHOS, PARAÍBA...

SÍNTESE GEOLÓGICA

O Município de Pocinhos, Estado da Paraíba, Brasil, localiza-se na região agreste do Planalto da Borborema, distando cerca de 50 km a noroeste de Campina Grande. A área estudada na região de Pocinhos encontra-se geologicamente inserida no "Batólito de Esperança" (Fig. 1). Esse batólito está na parte leste do Terreno Alto Pajeú e é constituído de rochas graníticas de idade tardi-brasiliana

(Oliveira Rodrigues & Brito Neves, 2008), correspondendo, assim, a uma "suíte" granítica de afinidade calcálcica com alto teor em potássio, variando de monzonitos até monzogranitos (Santos et al. 2002). Sua forma é aproximadamente elíptica, cuja área abrange desde as cidades de Remígio e Esperança a N-NE de Pocinhos até às proximidades do açude de Soledade (arredores a oeste da cidade) a W-SW de Pocinhos.

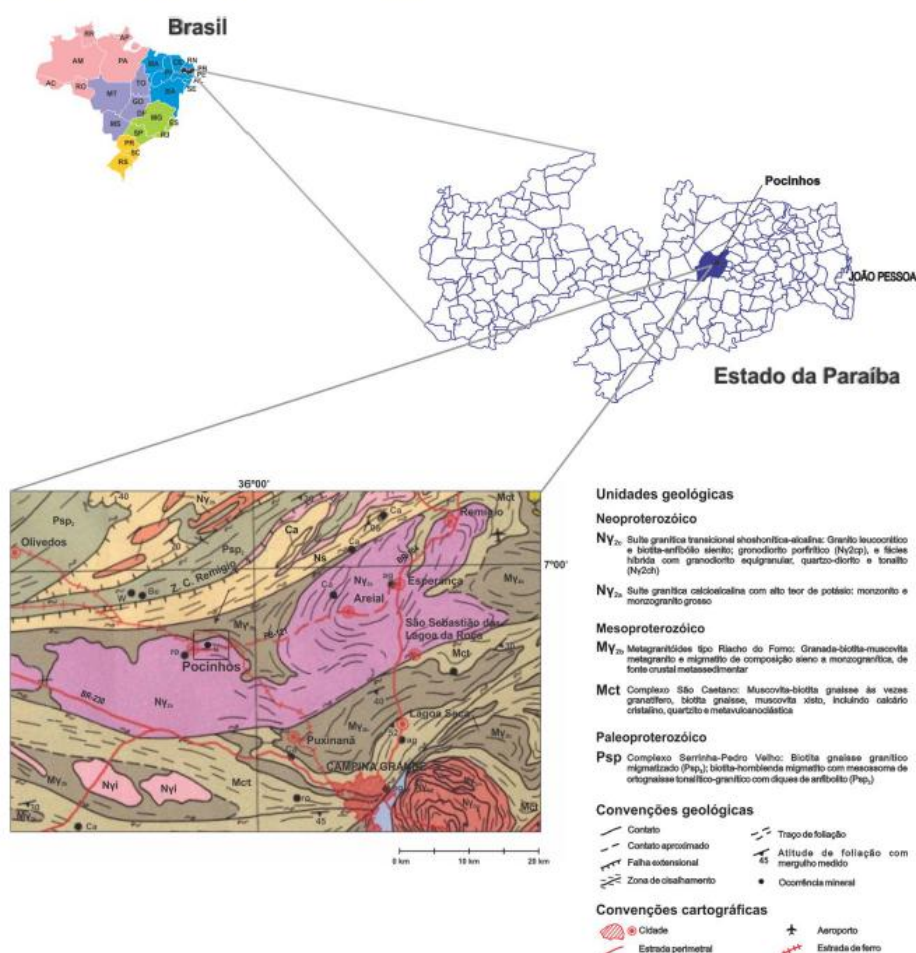


Figura 1. Localização do Batólito de Esperança, Município de Pocinhos, Estado da Paraíba, Brasil. Detalhamento das unidades geológicas, assim como das ocorrências minerais (Be = berílio; Ca = calcário; ag = argila; ro = rochas ornamentais; U = urânio). A ocorrência uranífera está indicada no mapa geológico.

Ebenézer Moreno de Souza et al.

As anomalias de urânio na Paraíba ocorrem em metassomatitos de protólitos arqueano-paleoproterozóicos e paleoproterozóicos dos terrenos Rio Piranhas, São José do Campestre, Alto Pajeú e Alto Moxotó (Santos et al. 2002). As mais conhecidas são as ocorrências de Pocinhos, alvo do presente estudo, Cajá, Pilões, Barra de Santa Rosa e CB-62, além do depósito de Espinharas (Figura 2), conforme discutido por Santos & Anacleto (1985).

A estrutura regional apresenta *trend* de 80° Az e feição de cisalhamento, que determina à rocha

granítica uma textura porfiroblástica, com os feldspatos assumindo aspecto de “caroços” grosseiramente oclares (Santos & Anacleto 1985). Assim, na área da ocorrência de Sítio Bravo, as rochas “graníticas” são porfiríticas, orientadas, com mega-cristais de feldspato potássico e plagioclásio, que apresentam coloração avermelhada e acinzentada, respectivamente, e tamanho variando de 0,5 a 3,0 cm. Geralmente, esses cristais possuem forma alongada e oclar, segundo o *trend* regional, formando uma textura milonítica.

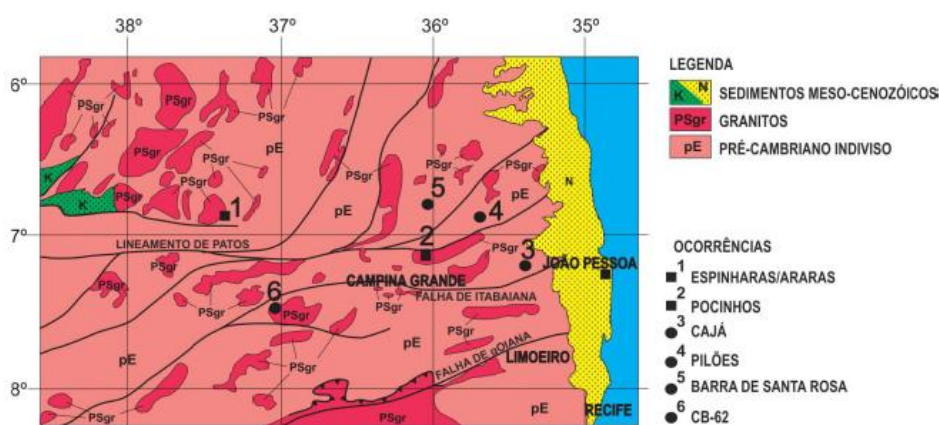


Figura 2 – As ocorrências uraníferas no Estado da Paraíba. 2. Anomalia de Pocinhos. Modificado de Santos & Anacleto (1985).

MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de desenvolvimento do trabalho em Pocinhos envolveram o reconhecimento de campo para verificação da geologia local, o levantamento radiométrico e coleta de amostras e as análises mineralógicas e radiométricas de laboratório.

Na região do afloramento, perfis a pé transversais à direção das estruturas (80° Az) foram realizados com auxílio

de um cintilômetro SAPHYMO SRAT/SPP-2 NF, levado na altura do braço estendido. Posteriormente, realizaram-se três seções medidas perpendicularmente à trincheira existente, sendo uma localizada em sua porção mediana e as outras duas nas extremidades, distando aproximadamente 30 metros a partir da seção central da trincheira. Sua orientação é 130°Az, transversal às estruturas regionais e com as seguintes

OCORRÊNCIA DE URÂNIO EM POCINHOS, PARAÍBA...

coordenadas UTM, 829.911 mE e 9.214.988 mN, respectivamente.

Com o reconhecimento de campo, somente cinco afloramentos foram encontrados na área da ocorrência, dos quais quatro foram localizados ladeando a parte central da trincheira e um, não mineralizado, nas proximidades da margem direita do riacho Salgado. Foram realizadas três seções perpendiculares à trincheira, sendo uma na parte central onde se localizam os afloramentos e as outras duas, na direção das extremidades, distando 30 metros da seção central.

Foram coletadas cinco amostras, quatro na trincheira e uma na margem do riacho Salgado, todas elas rochas graníticas com textura variando de grossa a muito grossa, orientação geral de 80°Az e duas direções principais de fraturas, a primeira segundo a direção NW-SE (160°Az), e a segunda apresentando uma atitude de 35°/130°Az, conseqüentemente, direção NE-SW, formando um par com a anterior.

Na Divisão de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (DIAMB/CRCN-NE), foram realizadas as análises radiométricas utilizando espectrometria gama de alta resolução

(EGAR). Amostras de rocha foram maceradas até atingir tamanho de partículas de 200 mesh. Porções analíticas de 50g foram transferidas para um recipiente de plástico. Após vedação com material apropriado, as amostras foram estocadas por tempo mínimo de 30 dias para garantir equilíbrio secular entre o ^{226}Ra e seus respectivos filhos de meia-vida curta. Para a garantia da qualidade analítica, porções analíticas de cerca de 50 g dos materiais de referência IAEA 312 ^{226}Ra , Th and U in soil e IAEA 314 ^{226}Ra , Th and U in stream sediment, produzidos pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA, foram analisadas juntamente com as amostras. A radioatividade das amostras e materiais de referência foi medida em detector de germânio hiperpuro (HPGe) por por 80.000 segundos. A deconvolução dos espectros foi realizada no software Genie da Canberra. Para os cálculos de concentração de atividade na EGAR, a Tabela 1 mostra as linhas gama utilizadas, assim como a estimativa dos erros relativos médios de acordo com os resultados obtidos para cada material de referência analisado. O detalhamento do procedimento analítico pode ser consultado em Farias et al. (2011).

Tabela 1. Linhas gama utilizadas na espectrometria gama de alta resolução (EGAR) para o cálculo da concentração de atividade. Os erros relativos são referentes aos materiais de referência geológicos analisados.

Radionuclídeo	Linha gama (keV)	Nuclídeo (Abundância gama)	Erro relativo médio esperado* (%)
^{238}U	63,29	^{234}Th (4,8%)	8,7
	1001,03	$^{234\text{m}}\text{Pa}$ (0,85%)	7,0
^{226}Ra	609,31	^{214}Bi (46%)	14
^{228}Ra	911,07	^{228}Ac (27,7%)	20
^{40}K	1460,75	^{40}K (10,7%)	10

* detalhes da estimativa podem ser consultados em Farias et al. (2011)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Petrografia

No campo, a área da anomalia apresenta superfície aplainada e arenosa com muitos seixos e calhaus de rocha e quartzo, típica das várzeas dos rios e riachos do semi-árido nordestino, como o riacho Salgado adjacente (Fig. 3). O perfil radiométrico, a ser discutido na seção seguinte, também está ilustrado na figura 3.

No afloramento, a rocha apresenta coloração creme-avermelhada, textura porfirítica e granulação variando de grossa a muito grossa, variando de 0,5 a 3,0 cm (Fig. 4A). Destacam-se os feldspatos potássicos e plagioclásios e muitos vacúolos, provavelmente deixados pelo quartzo, que está ausente. Os feldspatos estão quase na mesma proporção com o K-feldspato de cor “carne” e os plagioclásios acinzentados, ambos em grandes cristais eudrais a subedrais e levemente orientados (Fig. 4B).

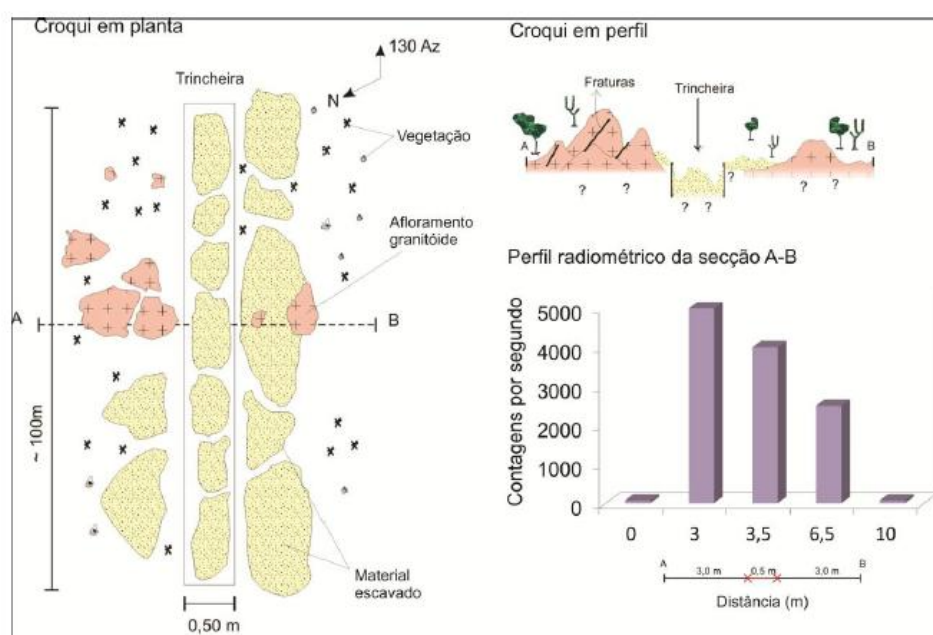


Figura 3 – Croqui em planta e em perfil com o esboço geológico da ocorrência de Sítio Bravo, Pocinhos, Estado da Paraíba. Também é apresentado o perfil radiométrico da seção realizado no local.

OCORRÊNCIA DE URÂNIO EM POCINHOS, PARAÍBA...

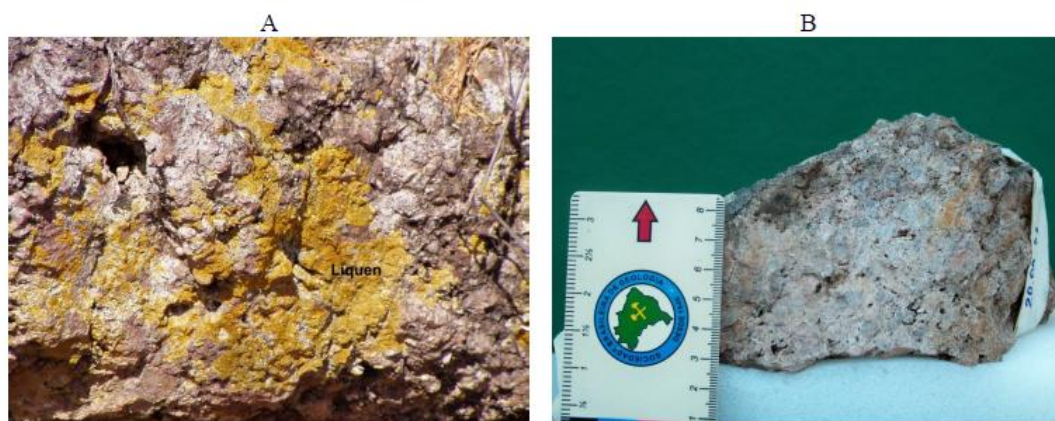


Figura 4 – A. Aspecto da textura da rocha granítica da ocorrência de Pocinhos, Estado da Paraíba. Detalhe do líquen sob a superfície do material (pode ser confundido com o mineral de urânio). B. Imagem detalhada da rocha. Notam-se os vazios na granulação muito grossa da rocha, que é formada por feldspato alcalino (ortoclásio) e plagioclásio. Os vazios provavelmente são resultados da lixiviação de quartzo.

Nos estudos petrográficos em lâmina delgada foram identificados os seguintes minerais: plagioclásio (oligoclásio predominante, e albita), ortoclásio peritítico, biotita inclusa nos grandes cristais de plagioclásio, raros opacos e zircão, além de pseudomorfos (antigos cristais de biotita substituídos, por sericita). Há uma matriz fina intergranular composta por feldspatos que, às vezes, mostra agregados de cristais radiais de feldspatos semelhantes a esferulitos, sugerindo cristalização sob fusão magmática super-resfriada. A presença de vacúolos (cavidades miarolíticas) sugere, ainda, a dissolução do quartzo ou de gases em expansão de magma rico em voláteis (Fig. 4B). Do ponto de vista quantitativo, os percentuais do volume total dos minerais da rocha foram estimados em 35% para plagioclásio, 23% para ortoclásio, 23% matriz fina (feldspato), 7% vacúolos, 2% para sericita, biotita, opaco, zircão e pseudomorfos (de biotita). Os tamanhos dos cristais de feldspatos, principais constituintes da rocha, são variados, acarretando granulação variada,

intergranular trimodal ou seriada (Fig. 4B). Além da granulação muito fina a fina (cristais inferiores a 1,0 mm), existem, pelo menos, mais duas classes granulométricas, com cristais de granulação média (entre 1,0 e 5,0mm), dominante, e outra com cristais de granulação grossa, com tamanho maior que 5,0mm.

Os cristais de feldspato aparentam crescimento em tempos diferenciados, pois alguns cristais de plagioclásio apresentam corrosões, as quais apontam para interação entre o material e a fusão. É comum a presença de peritita e de inclusões de pequenos cristais de plagioclásio no ortoclásio. O inverso não ocorre. Esses pequenos cristais de plagioclásio seriam precoces. Os cristais de plagioclásio de granulação grossa (tamanhos maiores que 5 mm) caracterizam-se pelo formato prismático, apresentam lamelas de geminação paralelas aos comprimentos e constituem-se de feição típica de origem magmática. Os grandes cristais de feldspato criam espaço para a cristalização intergranular da matriz e

Ebenézer Moreno de Souza et al.

de diminutos cristais idiomórficos (plagioclásio).

Mantos de plagioclásio são frequentes nos feldspatos maiores, aparecendo nas bordas dos minerais, dando aos mesmos, principalmente aos plagioclásios, contornos (faces) cristalinos. O desenvolvimento de faces cristalinas é melhor na direção dos vazios da rocha. As lamelas dos geminados tipo albita, nesses mantos, são irregulares, pouco frequentes e relativamente espessas, características contrárias as que apresentam os geminados no interior dos cristais. Geminados do tipo albita, semelhantes aos existentes nos mantos, aparecem em manchas e veios no ortoclásio, parecendo com a albita do tipo “tabuleiro de xadrez”, descrita como textura de substituição.

Para a determinação da composição de plagioclásio foi utilizado o método de Michel-Levy, nos grãos pequenos, pouco alterados, parcialmente inclusos ou não, a medição forneceu composição de anortita ($An=06$ ou $An=32\%$). Os cristais idiomórficos dão ordem de grandeza de $An=10$ ou $An=29\%$. Os mantos dão composição $An=03$ ou $An=36\%$. As composições podem ser provavelmente albita ou oligoclásio.

A razão entre o feldspato alcalino (albita e feldspato potássico) e o plagioclásio (Classificação Streckisen), permite classificar a rocha original como quartzo monzonito. Porém, as feições apresentadas pela rocha são compatíveis com a presença de metassomatismo sódico, associado com a mineralização uranífera, relacionada a processos de dessilicificação, hematitização e albitização (Angeiras et al., 1978). A rocha exibe feição de transformação fraca a moderada, que possivelmente pertence ao estágio magmático final ou de metassomatismo hidrotermal (Brito et al., 1984). A rocha é magmática

plutônica (protólito). Considerando-se que se o quartzo esteve presente (vazios = 7%) a rocha não teria sido rica neste mineral antes dos eventos de substituição (Figura 4B). Como quartzo não está presente na rocha é possível que o mineral tenha sido lixiviado no metamorfismo hidrotermal (Angeiras et al., 1978).

Radiometria

A radiometria na superfície do terreno, tomada como radiação de fundo, ficou em torno dos 70 contagens por segundo (cps) conforme mostra a Figura 3. A variação entre as taxas de contagens na rocha e no solo arenoso com pedregulhos não foi significativa. Entretanto, nos afloramentos junto da trincheira, as contagens elevaram-se acima de 2000 cps e com o cintilômetro colocado sobre a superfície rochosa, as contagens variaram de 2.500 cps a 5.000 cps (Fig. 3). A trincheira tem 100 m de comprimento e 0,50 m de largura e uma profundidade variável, em média de 0,30 m, devido ao desmoronamento das paredes laterais e ao aterro da escavação decorrente do carregamento do entulho para seu interior, após longo período de abandono (Fig. 3).

A alta atividade de radiação gama da rocha pode ser comprovada pela Figura 5, que ilustra o espectro da amostra de rocha analisada por meio de espectrometria gama de alta resolução (EGAR). Ao ser comparada com o branco analítico, ambos medidos nas mesmas condições de contagem (80.000 segundos), a atividade foi cerca de 10^5 maior para um dos fotopicos mais relevante do espectro (609 keV proveniente do decaimento de ^{214}Bi). Os principais fotopicos do espectro correspondem às energias dos radionuclídeos da série do ^{238}U (Tabela 1), enquanto aqueles da série do ^{232}Th e o ^{40}K possuem relativa menor contagem. Nesta figura, foi possível também elucidar a complexidade típica das

OCORRÊNCIA DE URÂNIO EM POCINHOS, PARAÍBA...

séries radioativas naturais quanto à quantidade de radionuclídeos e fotopicos resultantes do decaimento radioativo dos diversos núclídeos-filhos.

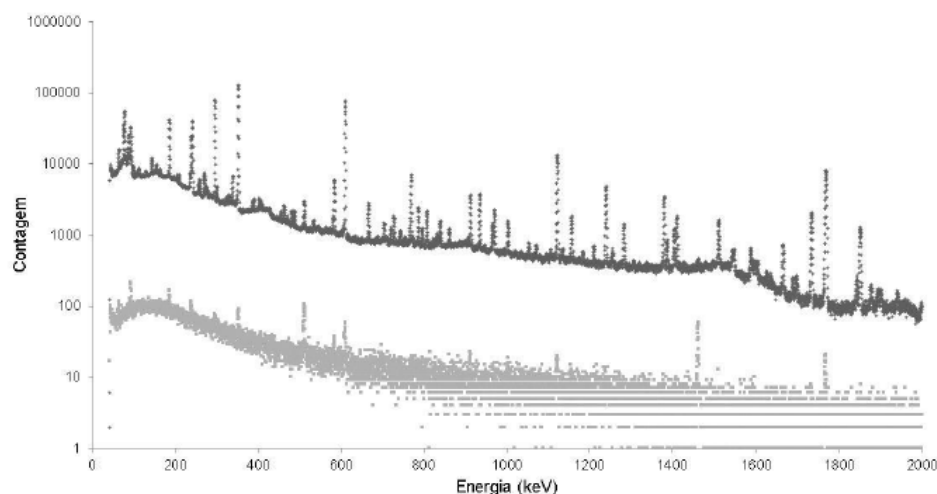


Figura 5 – Espectro de radiação gama do granito, mostrando a alta atividade da amostra (cinza escuro) comparado ao branco analítico (cinza claro). Os fotopicos mais relevantes do espectro correspondem às energias dos radionuclídeos da série do ^{238}U .

A concentração de atividade em kBq/kg dos principais radionuclídeos obtida na rocha está apresentada na Tabela 2. Aproveitando-se da capacidade de determinação de diversos radionuclídeos da EGAR, os valores de concentração de atividade apresentados demonstraram razoável coerência entre si para os radionuclídeos da mesma série radioativa. Por exemplo, ^{238}U e ^{226}Ra apresentaram equilíbrio radioativo, pois, nesse caso, as suas respectivas

concentrações de atividade foram estatisticamente iguais em nível de 95% de confiança. Após os devidos cálculos, foi possível também converter as concentrações de atividade em frações de massa dos principais radionuclídeos no granito, assumindo-se as devidas proporções isotópicas. Dentre os radionuclídeos encontrados (Tabela 2), aquele de menor importância foi ^{40}K , cuja presença foi associada a minerais presentes no granito como ortoclásio, abundante no material estudado.

Tabela 2. Concentração de atividade (kBq/kg) e incerteza analítica padronizada (kBq/kg) e fração de massa convertida (mg/kg) obtidos por espectrometria gama de alta resolução na amostra de granito.

	Concentração de atividade (kBq/kg)		Fração de massa convertida (mg/kg)*
^{238}U	19,2	$\pm 0,3$	1500
^{226}Ra	20,0	$\pm 0,1$	-
^{232}Th	2,02	$\pm 0,04$	500
^{40}K	0,40	$\pm 0,08$	-

Ebenézer Moreno de Souza et al.

Os radionuclídeos precursores das principais séries radioativas naturais (^{232}Th e ^{238}U) encontraram-se em concentrações significativas nas amostras de rochas analisadas. Após apropriada conversão, o valor de óxido de urânio (U_3O_8) para a rocha foi estimado em 1.800 mg/kg, ou seja, 0,18%. Para o granito-gnaiss de Espinharas, o valor de fração de massa de U_3O_8 variou de 0,5% até 4,5 % (Santos & Anacleto, 1985; Porto de Silveira et al., 1991), enquanto que, para a jazida de Lagoa Real, Estado da Bahia, o valor máximo encontrado foi 0,42% nas amostras de albitito (Oliveira et al., 1985).

Dentre as ocorrências listadas para a região (Fig. 2), dados de concentração de atividades foram encontrados apenas para valores radiométricos *in situ*, ou seja, não foi realizada discriminação dos radionuclídeos ocorrentes e sua contribuição para a atividade total. Contudo, com as frações de massa de urânio das rochas, pode-se inferir sobre a atividade produzida pelo material. No caso, a anomalia de Espinharas, também localizada no Estado da Paraíba, apresentou provavelmente concentrações de atividade da mesma ordem de magnitude, uma vez que os valores médios de fração de massa foram 800 mg/kg para U e 710 mg/kg para Th, respectivamente (Barbosa et al., 2007). Semelhantemente, resultados de rocha metassomatizada da Guiana indicariam atividades menores àquelas obtidas neste trabalho, uma vez que a média de fração de massa encontrada para U foi cerca de 620 mg/kg (Alexandre, 2010). Contudo, valor encontrado em gnaiss granítico da mesma ocorrência foi cerca de 4.900 mg/kg (Porto de Silveira, 1991), indicando altos níveis de atividade a serem produzidos. Considerando o levantamento realizado em campo e os

aspectos radiométricos do trabalho, pode-se dizer que a ocorrência de Pocinhos possui relevância em termos da concentração de urânio e tório, com consequente produção de radiação gama em quantidades apreciadas, contudo, sua ocorrência é restrita e pontual.

CONCLUSÕES

A ocorrência uranífera de Sítio Bravo pode ser resumida a um único afloramento de rocha granítica, que faz parte do Batólito de Esperança. A mineralogia essencial é dominada por plagioclásio, com predomínio da albita, e ortoclásio peritítico. Ocorrem muitos vacúolos por entre os grãos de feldspato, decorrentes da dissolução do quartzo, que está ausente. Baseado na composição (razão entre feldspato alcalino/plagioclásio), é possível inferir como protólito o “quartzo-monzonito”. Com posterior presença de metassomatismo sódico, por meio de processos de dessilicificação (ausência do quartzo), hematitização (aspecto avermelhado da rocha e opacos) e albitização (presença de albita no plagioclásio e peritita no ortoclásio), evidenciou-se a associação da mineralização uranífera com o processo de metassomatismo sódico. A análise por espectrometria gama de alta resolução confirmou as altas concentrações de atividades de urânio e tório. Apesar dos teores anômalos de radionuclídeos das séries naturais, a ocorrência apresenta-se apenas como afloramento localizado, sendo considerado o significado geológico desta ocorrência de urânio restrito e pontual.

Agradecimentos

Agradecemos ao Prof. Dr. José Maurício Rangel, do Departamento de Geologia da Universidade Federal de

OCORRÊNCIA DE URÂNIO EM POCINHOS, PARAÍBA...

Pernambuco, por sua valiosa contribuição nas análises petrográficas.

REFERÊNCIAS

- Alexandre, P. 2010. Mineralogy and geochemistry of the sodium metasomatism-related uranium occurrence of Arincheng South, Guyana. *Miner. Deposita*, 45: 351-367.
- Angeiras, A. G., Netto, A. M., Campos, M. 1978. Mineralização Fósforo-Uranífera Associada a Epissienitos Sódicos no Pré-Cambriano Cearense. In: *XXX Congresso Brasileiro de Geologia, 1978 ...Abstract., Bol. 1 p. 341.*
- Barbosa, C. T. P., Souza Neto, J. A., Honorato, E. V., Arruda, G. N. 2007. Diagnóstico Geoquímico do Sistema Solo-Rocha da Área com Anomalia Radioativa Natural em São José de Espinharas (PB): Radiação Gama, Matéria Orgânica e Carbonatos Totais. In: *XI Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2007... Anais do XI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Atibaia, p. 1-4. 1 CD-ROM.*
- Brito, W., Raposo, R., Matos, E. C. 1984. Os Albititos Uraníferos de Lagoa Real. In: *XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, 1978... Anais... p. 1475-1488.*
- Farias, E. E. G., Honorato, E. V., França, E. J., Hazin, C. A. 2011. Determination of ^{238}U and ^{232}Th in geological samples by alpha and gamma spectrometry. In: *2011 International Nuclear Atlantic Conference, 2011... Abstracts.. 1 DVD-ROM.*
- Oliveira Rodrigues, S.W. & Brito Neves, B. B. 2008. Porto da Silveira, D. L., Schorscher, H. D., Miekeley, N. 1991. Padrões isotópicos Sm-Nd no limites entre os terrenos Alto Pajeú e Alto Moxotó (PB). *Revista Brasileira de Geociências*, 38 (1):211-227.
- Oliveira, A. G., Fuzikawa, K., Moura, L. A. M., Raposo, C. 1985. Província Uranífera de lagoa Real - Bahia. In: Brasil. Departamento nacional da Produção mineral. Principais depósitos minerais do Brasil. DNPM/CVRD, Brasília, p.143-155.
- Porto da Silveira, D. L., Schorscher, H. D., Miekeley, N. 1991. The geochemistry of albitization and related uranium mineralization, Espinharas, Paraíba (PB), Brazil. *J. Geochem. Explor.*, 40: 329-347.
- Santos, E. J., Ferreira, C.A., Silva Jr, J. R. 2002. *Geologia e Recursos Minerais do Estado da Paraíba* (Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil). CPRM, Recife, 142p.
- Santos, L. C. S. & Anacleto, R. 1985. Jazida de Urânio de Espinharas - Paraíba. In: Brasil. Departamento nacional da Produção mineral. Principais depósitos minerais do Brasil. DNPM/CVRD, Brasília, p.143-155.
- Souza, E. M. & Villar, H. P. 2007. *Visita à Ocorrência de Urânio no Município de Pocinhos-PB* (Anomalia Sítio Bravo). CNEN-CRCN, Recife, 11p. *Relatório Interno.*

Radioactive risk evaluation of mineral water in the Metropolitan Region of Recife, Northeastern Brazil

C. A. Silva Filho · E. J. França · E. M. Souza · F. C. A. Ribeiro ·
 T. O. Santos · E. E. G. Farias · G. N. Arruda · J. A. Souza Neto ·
 E. V. Honorato · C. A. Hazin

Received: 4 June 2012 / Published online: 19 August 2012
 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2012

Abstract The Metropolitan Region of Recife (MRR), Pernambuco State, Brazil, is well supplied in groundwater resources, mainly because of the water quality and exploitation capability of the Beberibe aquifer. The MRR is also located over uranium-bearing phosphate deposits of the coastal region of the Northeastern Brazil. Such sedimentary rocks present U_3O_8 content of 30–500 mg kg^{-1} (average of 150 mg kg^{-1}), being considered one of the highest occurrences of this kind of deposit in the world. The mineral water recharging areas, when in contact with the uranium-phosphate rocks, may increase the radioactive contamination of water due to the leaching and transport of U and other radioactive chemical elements from the rocks to the groundwater. Taking into account the continuous increasing of production and preferential drinking of bottled mineral water in the region, notoriously in the last decade, this study encompassed the first results of gross alpha and beta activities in the bottled mineral water of the MRR. The determination of the alpha and beta activities was carried out in nine commercial mineral water brands from springs located in different regions over the Beberibe aquifer, using a low background gas flow proportional counter, model Canberra® S5-XLB. The methodology consisting of concomitant water

evaporation steps in planchets was modified from the standard methods for the examination of water and wastewater. The levels of activities ranged from (35 ± 3) to (85 ± 5) , and (200 ± 9) to (330 ± 8) mBq L^{-1} for the gross alpha and beta activities, respectively. A consistent spatial variation in the radioactivity levels in mineral water was observed for MRR springs, in which radiation decreased according to the increasing of distance from the MRR area. Since outcrops of phosphate rocks containing uranium have been already detected in the urban area, mineral water resources within the MRR might be in contact with uranium enriched rocks in the deeper geological layers. Even though, the risk of radioactive contamination was considered low because the gross alpha and beta activity concentrations were in accordance with the World Health Organization water potability standards of 500 and 1,000 mBq L^{-1} , respectively.

Keywords Gross alpha · Gross beta · Bottled water · Radiometric survey

Introduction

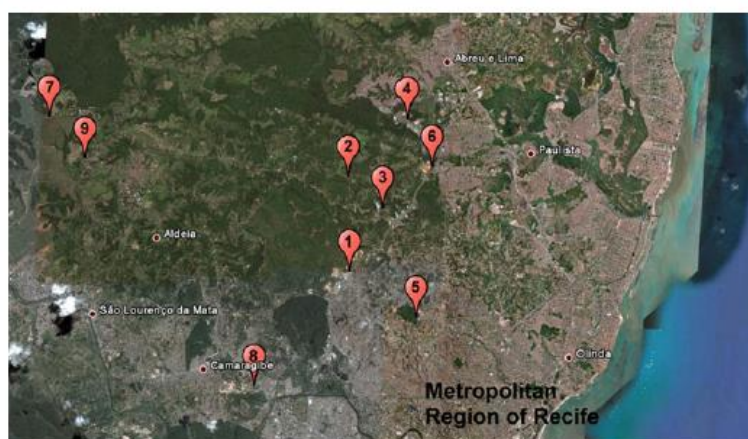
Due to the necessity of increasing human life quality by drinking healthier beverages, the consumption and, consequently, the mineral water production have considerably increased worldwide. The Brazilian production of mineral and potable water has achieved $4.4 \times 10^6 \text{ m}^3$ in 2008. During the period of 2004–2008, the State of Pernambuco produced about 330,000 m^3 , that is, 8 % of the Brazilian water production [2].

Among the State producer regions, the Metropolitan Region of Recife (MRR) shows utmost economic relevance due to richness in groundwater resources. The main aquifer of the Northeast Coast Region of Pernambuco is located

C. A. Silva Filho · E. J. França (✉) · E. M. Souza ·
 F. C. A. Ribeiro · T. O. Santos · E. E. G. Farias ·
 G. N. Arruda · E. V. Honorato · C. A. Hazin
 Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, Comissão
 Nacional de Energia Nuclear, Av. Professor Luiz Freire, 200,
 Recife, Pernambuco 50.740-540, Brazil
 e-mail: ejfranca@cnen.gov.br

J. A. Souza Neto
 Departamento de Geologia, Programa de Pós-Graduação em
 Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Av.
 Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Recife, Pernambuco 50.740-530,
 Brazil

Fig. 1 Location of water mineral springs investigated in the MRR, Pernambuco State, Brazil. 1 Diamante Azul, 2 Santa Joana, 3 Schincariol, 4 Villa, 5 Santa Clara, 6 Diamantina, 7 Indaia, 8 Caxangá, 9 Frevo



over the Beberibe Formation, which represents one of the best groundwater reservoirs due to its chemical quality of water and exploitation capability. However, this region can be considered one of the most impacted areas in the Pernambuco State, being subjected to diverse anthropogenic impacts.

MRR is also located above deposits of uranium-bearing phosphates, which extends from Recife, Pernambuco State, to the Municipality of João Pessoa, Paraíba State, Brazil.

The area is defined as the Northeast Uranium-bearing Phosphate Region. This phosphatic sedimentary layer is slightly continuous with thickness varying from 0.4 to 2.0 m, and it occurs at the top of the Beberibe Formation (sandstones of Mesozoic age) about 80 m deep at the area of the municipality of Olinda [13].

According to Souza [15], uranium-bearing phosphate rocks are located in the Paraíba Sedimentary Basin and occur at the top of the Beberibe Formation. As a result, the uranium-bearing phosphate may be a potential source of radionuclide (e.g. Ra and Rn) contamination for the environment. The presence of radionuclides in groundwater resources can greatly affect the chemical quality of water, corroborating studies for assessing the environmental radioactivity exposure. Mineral water is one of the main inputs of alpha and beta emitters in the human body and, due to the crescent use of this kind of water for food preparation to infant children, monitoring radionuclides in mineral water becomes a relevant issue [3–6, 8, 11, 14]. However, there is lack of information on radionuclide distribution in Brazilian mineral water, as occur in the northeastern region.

Considering the growing of production and consumption of mineral water, the geochemistry and the radio-environmental characteristics of MRR, this work encompasses one

of the first studies of radiological risk assessment of bottled mineral water produced and consumed in this region. Gross alpha and beta activity concentrations were determined in samples of the nine most consumed brands of mineral water in the MRR, by means of a low background gas proportional counter. Statistical analysis was performed to test the increasing of gross alpha and beta activity according to the spring location within MRR. Results were compared to radiometric values found in drinking water available elsewhere in the world.

Experimental procedure

Sample collection

The MRR, Pernambuco State, northeastern Brazil, is constituted by the municipalities of the Abreu e Lima, Aracoiaba, Cabo de Santo Agostinho, Camaragibe, Igarassu, Ilha de Itamaracá, Ipojuca, Itapissuma, Jaboatão dos Guararapes, Moreno, Olinda, Paulista, Recife, and São Lourenço da Mata. Figure 1 indicates the localization of springs from nine main brands of mineral water in the MRR that were investigated in this study. Uranium-bearing phosphate outcrops could be found in the urban area close to springs 6 and 4 with radioactivity level of 1,000 cps recorded by a portable gamma-ray spectrometer [15].

Sampling was carried out directly in the producers or distributors during 2010 and covered all the nine brands of mineral water encompassed in this study. Mineral water samples were preserved by adding 15 mL of nitric acid 1 N. The blank (1 L) was prepared before sampling, therefore, subjected to all interferences of sampling environmental conditions, and it was constituted by pure water.

Sample preparation and analysis

According to WHO [16], 1-L samples were transferred to Becker glasses and evaporated using micro processing heating plate at 100 °C until nearly dryness. After, 5 mL of p.a. nitric acid were added to the sample and, subsequently, evaporated to nearly dryness. This procedure was repeated twice in order to guarantee the formation of nitrate salts in the sample. After this procedure, 10 mL of nitric acid 1 N were used to dissolve the sample and this final solution was gently transferred to planchets, evaporating until dryness. The planchets with the deposited material were oven-dried at 100 °C by 60 min and, after reaching thermal equilibrium in desiccator, the planchets were weighted to estimate the efficiency of alpha and beta measurements in samples. Radioactivity was measured during 500 min by means of a low background gas flux proportional counter model S5-XLB, Canberra®. To evaluate the quality of the analytical procedure, results obtained were summarily compiled in this work considering the inter-laboratory comparison. This comparison was based on the analysis of test solutions of known concentrations of alpha and beta activity of 0.5–1.3 and 1.0–4.0 Bq L⁻¹, respectively, prepared by the Instituto Nacional de Radioproteção e Dosimetria (IRD). Such test solutions were treated using the same procedure adopted for samples studied.

Gross alpha and beta activity determination

The proportional detector efficiency was determined using electro-deposited IRD standard sources of ²⁴¹Am (activity of 580 Bq L⁻¹) and ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y (activity of 4,050 Bq L⁻¹). By fixing the counting time in 5 min, the alpha and beta plateaus and efficiency of counting of the equipment were obtained according to Table 1. Models for auto-absorption correction were fitted empirically by determining alpha and beta activities of standard solution (4 Bq of ¹³⁷Cs and ²⁴¹Am) containing to increased amounts of sodium carbonate p.a. dissolved in purified water (18 MΩ). The best-fitted equations for correction as function of solute mass per square centimeters of planchets were obtained using Orange software® (exponential function for alpha measurements: $y = 8.83 + 16.05e^{(\frac{x}{100})}$, adjusted- $r = 0.99$, $n = 5$; linear function for beta measurements: $y = 43.07 - 0.68x$, adjusted- $r = 0.99$, $n = 5$). Background corrections

Table 1 Operating characteristics of the Canberra proportional counter for alpha and beta measurements

	Plateau voltage (V)	Background (cpm)	Efficiency (%)
Alpha	615	0.22 ± 0.07	49.56 ± 1.05
Beta	1,500	1.16 ± 0.18	47.12 ± 0.99

were employed in order to obtain the gross alpha and beta activity in samples.

Statistical analysis

To assess the quality of the analytical procedure, E_n number calculation was carried out for the inter-comparison results for beta and alpha measurements at the Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE) from December 2008 to 2010, taking into account the expanded uncertainties at the 95 % confidence level. Multivariate statistical analysis (correlation matrix) was applied to evaluate the correlations among standardized variables ($N \sim 0.1$) at the 95 % confidence level.

Results and discussion

The quality of the analytical procedure for gross alpha and beta activity determination was demonstrated by means of calculation of E_n number for IRD inter-comparison results as it can be seen in Fig. 2. Despite the slight tendency of positive values for E_n number, most determinations for gross alpha and beta were in accordance with the IRD reference values, excepting the analyses carried out in April 2009 and August 2010. In the first case, during the evaporation of IRD solution, the salt distribution was identified as not so homogeneous in the planchets, contributing apparently to increase the gross activity in the sample. For gross alpha and beta analyses of August 2010,

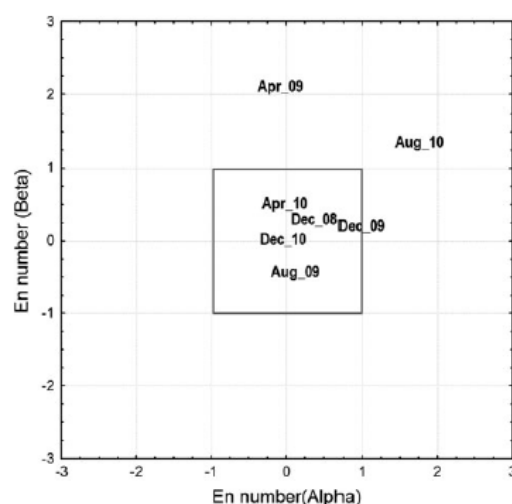


Fig. 2 Results of E_n number for alpha and beta measurements within the National Program of Inter-comparison carried out by the Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD)

Table 2 Gross average alpha and beta activity of mineral water samples. Deviation referring to expanded analytical uncertainty at the 95 % confidence level

Mineral water samples		Physical–chemical characteristics ^a		Gross activity (mBq L ⁻¹)	
		pH	Residue after evaporation (mg L ⁻¹)	Alpha	Beta
1	Diamante Azul	5.22	65.8	85 ± 10	238 ± 16
2	Santa Joana	5.50	113	<30	200 ± 18
3	Schincariol	5.59	89.5	71 ± 10	300 ± 4
4	Villa	5.03	83.5	35 ± 6	290 ± 10
5	Santa Clara	5.49	77.6	55 ± 14	323 ± 18
6	Diamantina	5.45	84.0	51 ± 4	330 ± 16
7	Indaiá	4.10	40.2	<25	<60
8	Caxangá	4.40	78.8	54 ± 8	290 ± 6
9	Frevo	4.51	35.0	<20	<60

^a Information available in the mineral water bottle label

the main problem had occurred in the constants utilized for the calculation. Because of low E_n number values obtained for the subsequent analysis of December 2010, results for both gross alpha and beta analysis were considered again in control at the 95 % confidence level (Fig. 2). Since these problems have been identified, homogeneity of salt distribution and calculation parameters are routinely checked at the Laboratory of Radionuclides in Water at CRCN-NE.

Taking in account the quality of analytical procedure above, results of gross alpha and beta activity concentrations in mineral water samples were compiled in Table 2. For comparison, some physical–chemical (pH and residue after evaporation) characteristics provided by the producers can be also seen in this table. Evidence of high gross alpha and beta activity concentrations was noticed for mineral water springs (sample numbers 1, 3, 4, 5, 6, and 8) located near to the urban phosphate-anomalous area with mean activity concentrations of 59 ± 17 and 295 ± 33 mBq L⁻¹ for gross alpha and beta radiation, respectively. Whereas, springs 7 and 9 considered located far away from this region have showed activity for both alpha and beta radiation below their respective detection limits of 30 and 60 mBq L⁻¹. A different behavior was noticed for samples number 2 and 4, which has presented a considerable beta activity concentration of 200 mBq L⁻¹, despite the gross alpha activity concentration close to the detection limit of 30 mBq L⁻¹. As ⁴⁰K and, particularly, ²²⁸Ra are considered the mainly emitters of gross beta activity in water, it is possible to assume that these water springs can be still under influence of the phosphatic rocks or represent a local enrichment in ⁴⁰K. Otherwise, gross alpha activities were the lowest among MRR mineral springs above mentioned.

Natural changes in geology (lack of uranium-bearing phosphate) may occur, occasioning the minor contribution of ²²⁶Ra, ²³²Th, and ²¹⁰Po or ²²⁴Ra, the main alpha emitters, to the total alpha activity in mineral water [4]. Naturally, there was an indication that the geological layer corresponding to the uranium-enriched rocks presents environmental variation, being considered naturally inhomogeneous in MRR. This emphasizes the necessity of studies in this area concerning the ground and superficial water in order to assess the areas of probable contamination risks in the region.

By the multivariate analysis, the Pearson correlation matrix indicated a strong relation between distance from the phosphatic region and beta activity (Table 3). The correlation was not so strong, however significant at the 90 % confidence level, for gross alpha and latitude (X), as well as between gross alpha and beta activities, indicating geological association between radionuclide sources (uranium-bearing phosphate rocks) for groundwater and the distance from urban center. The closer to the urban area, the higher gross alpha and beta activities were detected in the mineral water samples. Physical–chemical parameters also presented significant correlations at the 95 % confidence level among them, latitude (X) and gross beta activity. Such correlations can be useful as indicators of mineral water quality. However, MRR's mineral water data set should be improved to guarantee such spatial and chemical correlations at a regional level.

Despite the lack of worldwide data set for gross alpha and beta activity, the comparison of the highest radioactivity levels in mineral water from both industrialized and natural springs is presented in Fig. 3. Such huge difference was observed for gross alpha and beta activities depending on country and sampling locals, with incredible values of almost 20 Bq L⁻¹ for springs located in the Region of Ciudad Rodrigo, Spain [14] and New York, USA [10]. Most cases of high gross activity were associated to local anomalies, being challenging to establish an expected range for gross alpha and beta activity for mineral water. However, numbers for Brazilian mineral water were quite

Table 3 Correlation matrix for standardized variables

	X	Y	Alpha	Beta	pH	Residue
X	1					
Y	–	1				
Alpha	<i>0.59</i>	–0.53	1			
Beta	0.93	–0.39	<i>0.63</i>	1		
pH	0.87	0.01	0.49	0.68	1	
Residue	0.79	–0.11	0.28	0.70	0.74	1

Bold values indicates 95 % of significance level, Italic values indicates 90 % of significance level

X latitude, Y longitude

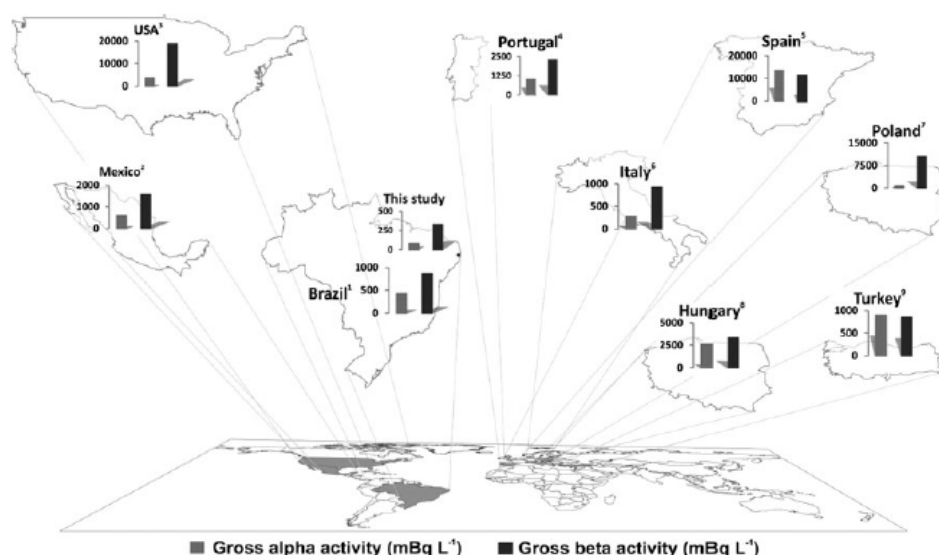


Fig. 3 Comparison of the highest alpha and beta radioactivity levels in mineral water from both industrialized and natural springs in the world (¹Bonotto et al. [1], ²Dávila Rangel et al. [5], ³Kitto et al. [10],

⁴Carvalho et al. [3], ⁵Soto Torres et al. [14], ⁶Desideri et al. [6], ⁷Dinh Chau & Michalec [7], ⁸Kovács et al. [12] and Jobbágy et al. [9], ⁹Damla et al. [4] and Kobyá et al. [11])

consistent with maximum levels, achieving 500 and 1,000 mBq L⁻¹, and the with results from Italy and Turkey [4, 6]. Even though, considering the WHO [16] standards of 500 and 1,000 mBq L⁻¹ for alpha and beta activity, respectively, a low risk of radioactive contamination was identified for MRR. However, the aquifer recharging areas in contact with the hot spots of radionuclides may still increase the environmental contamination due to the leaching and transport from the enriched rocks to the groundwater. Further monitoring studies become necessary in MRR to guarantee the quality of mineral water.

Conclusion

The levels of activities of the branded mineral water studied in the MRR ranged from (35 ± 3) to (85 ± 5), and (200 ± 9) to (330 ± 8) mBq L⁻¹, for the gross alpha and beta activities, respectively. Significant correlations at the 95 % confidence level among gross alpha and beta activity and the distance of mineral water resources from the uranium-bearing phosphate rocks were obtained and could be useful to improve water quality standards. The risk of radioactive contamination was considered low because the gross alpha and beta activity concentrations found in MRR mineral springs were in accordance with the WHO [16] and the Brazilian standards of water potability of 500 and 1,000 mBq L⁻¹, respectively.

Acknowledgments The authors are thankful to the Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for technical support and staff necessary, as well as the financial support to the development of the present work.

References

1. Bonotto DM, Bueno TO, Tessari BW, Silva A (2009) The natural radioactivity in water by gross alpha and beta measurements. *Radiat Meas* 44:92–101
2. DNPM—Departamento Nacional de Produção Mineral (2009) *Economia Mineral do Brasil*. DNPM, Brasília
3. Carvalho FP, Madruga MJ, Oliveira JM, Lopes I, Ferrador G, Sequeira MM (2008) Naturally-occurring radionuclides in drinking water from surface and groundwater reservoirs. *AIP Conf. Proc.*, 1034, The Natural Radiation Environment: 8th International Symposium (NRE VIII), pp 224–229
4. Damla N, Çevik U, Karahan G, Kobyá Aİ (2006) Gross α and β activities in tap waters in Eastern Black Sea region of Turkey. *Chemosphere* 62:957–960
5. Dávila Rangel JI, López del Río H, Mireles García F, Quirino Torres LL, Villalba ML, Colmenero Sujo L, Montero Cabrera ME (2002) Radioactivity in bottled waters sold in Mexico. *Appl Radiat Isot* 56:931–936
6. Desideri D, Meli MA, Feduzi L, Roselli C, Rongoni A, Saetta D (2007) ²³⁸U, ²³⁴U, ²²⁶Ra, ²¹⁰Po concentrations of bottled mineral waters in Italy and their dose contribution. *J Environ Radioact* 94:86–97
7. Dinh Chau N, Michalec B (2009) Natural radioactivity in bottled natural spring, mineral and therapeutic waters in Poland. *J Radioanal Nucl Chem* 279:121–129

8. Dueñas C, Fernández MC, Liger E, Carretero J (1997) Natural radioactivity levels in bottled water in Spain. *Wat Res* 31:1919–1924
9. Jobbágy V, Kávási N, Somlai J, Domborávi P, Gyöngyösi C, Kovács T (2011) Gross alpha and beta activity concentrations in spring waters in Balaton Upland. Hungary *Rad Meas* 46:159–163
10. Kitto ME, Parekh PP, Torres MA, Schneider D (2005) Radionuclide and chemical concentrations in mineral waters at Saratoga Springs, New York. *J Environ Radioact* 80:327–339
11. Kobya Y, Damla N, Cevik U, Kobya AI (2011) Radiochemical characterization of mineral waters in the Eastern Black Sea Region. *Turkey Environ Monit Assess* 182:415–422
12. Kovács T, Bodrogi E, Domborávi P, Somlai J, Németh Cs, Capote A, Taján S (2004) ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Po concentrations of bottled mineral waters in Hungary and their committed effective dose. *Rad Prot Dos* 108:175–181
13. Menor EA, Dantas JRA, Sobrinho AC (1977) Sedimentação fosfática em Pernambuco e Paraíba: Revisão e Novos Estudos. In: *Simpósio de Geologia do Nordeste*, 8. Sociedade Brasileira de Geologia, São Paulo
14. Soto Torres J, Díaz-Caneja Rodríguez N, Fernández Navarro PL, Gómez Arozamena J, Gutiérrez Días-Velarde I, Quindós Poncela LS (1992) Potabilidad del agua en una region de alto nivel de radiacion natural. *Rev San Hig Púb* 66:197–201
15. Souza EM (2006) *Estratigrafia da Sequência Clástica Inferior (Andares Coniaciano-Maastrichtiano Inferior) da Bacia da Paraíba e suas Implicações Paleogeográficas*. UFPE, Doctorate Thesis, Portuguese
16. WHO (World Health Organization) (2008) *Guidelines for drinking-water quality*. Vol.1, 3rd edn. Recommendations, v.1, WHO, Genova



Applied tools for determining low-activity radionuclides in large environmental samples

José Daniel S. de Paiva¹ · Evelyn E. Sousa¹ · Emerson E. G. de Farias¹ · Andrius M. do Carmo¹ · Crescêncio A. Silva Filho¹ · Elvis J. De França¹

Received: 19 February 2015 / Published online: 20 June 2015
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

Abstract Considerable amounts of biological material contaminated with artificial radionuclides were generated to obtain the efficiency curves for low-activity radionuclide analyses of large environmental samples. Likewise, improving detection geometry is also an important task, mainly for studies involving conservation units with a high level of biodiversity preservation. This study aimed to evaluate the Monte Carlo efficiency curves without generating contaminated material with artificial radionuclides for water and vegetation measurements. An in-house adapted Marinelli geometry was applied to reduce the sampled amount of biological material in the ecosystem, which was combined with the Monte Carlo assisted efficiency curve for a more sustainable radiometric analysis.

Keywords Gamma-ray spectrometry · HPGe · Detection geometry · Monte Carlo

Introduction

High resolution gamma-ray spectrometry is a nuclear analytical technique that is widely used in the identification and quantification of radionuclides, mainly in environmental matrices [1]. The semi-empirical method for obtaining the efficiency curve for low-activity measurements requires spiking a test portion (similar mass) from a similar matrix of the sample to be analyzed with solutions

containing radionuclides of well-known activity. This method, whether or not it is carried out in a routine way to compensate for the production of material contaminated with radioactive substances, generates large amounts of radioactive materials with complex physical and chemical characteristics. For example, at the Northeast Regional Center for Nuclear Sciences (Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste), environmental matrices, like fish, powder milk, vegetation, and molasses were analyzed by high resolution gamma-ray spectrometry with no guarantee of homogeneity of the spiked samples.

To minimize the needs of such a procedure, the characterization of a germanium detector by Monte Carlo statistics is supplied to some specialized companies. The Monte Carlo method is a statistical model based on random sampling of the probability distribution functions that describe the various physical phenomena occurring in a system to estimate the desired variable [2]. The Monte Carlo assisted efficiency curve emerges as an important tool for minimizing a research project's environmental impact, allowing low level radionuclides in environmental matrices to be determined [3, 4].

Typical measurements are of low-activity levels [1]; therefore, improving detection efficiency is not a simple task. Increasing sample mass or even using calcination procedures are normally applied to reduce spectral interference and improve measurement statistics. Nevertheless, calcination is an energy and time consuming procedure that may result in analyte losses [5].

The adapted Marinelli geometry was specially designed to optimize the sample mass, improving the minimum detectable activity (about $3/4\pi$ detection geometry) and occasionally dispensing with the calcination procedure in the case of vegetation. Most environmental studies use conservation units for vegetation sampling, i.e., areas with

✉ José Daniel S. de Paiva
paivajds@gmail.com

¹ Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Recife, Pernambuco 50740-540, Brazil

high levels of conservation. Therefore, sample mass may well be a problem, considering the preservation purposes.

This study encompasses the evaluation of the Monte Carlo efficiency curves without generating contaminated material with artificial radionuclides for water and vegetation measurements. An in-house adapted Marinelli geometry was applied to reduce the sampled amount needed for radiometric analysis. Internal standards of water (Marinelli) and vegetation (adapted Marinelli) with known radionuclide compositions from the National Intercomparison Program (PNI), conducted by the Radioprotection and Dosimetry Institute (IRD/CNEN, Rio de Janeiro, Brazil), were analyzed using Monte Carlo efficiency curves.

Experimental

Monte Carlo assisted efficiency curves were estimated for the Marinelli geometry (water sample of 2 L) and adapted Marinelli geometry (vegetation sample size of 200 g). Details of simulation parameters are described in Table 1, in which a PVC tube was set with silicone inside the 2 L Marinelli to reduce internal volume (from 19.4 to 10.5 cm) for the vegetation sample. The geometries were simulated in the Geometry Composer software from Canberra, while the efficiency curves were calculated by Canberra's Laboratory SOURCEless Calibration Software (LabSOCS) [3].

The PNI water standards were prepared according to IRD/CNEN recommendations, in which a 250 ml aliquot of solution containing ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{106}Ru , ^{133}Ba , ^{134}Cs , and ^{137}Cs was diluted in a volumetric flask in a 1:8 proportion. Dilution was made with 1 % HNO_3 (v/v), followed by 20-min stirring for homogenization. Subsequently, 2 L samples were transferred to Marinelli recipients and sealed with silicone.

The vegetation standard was prepared by ERA—A Waters Company to ensure continuity of the Quality Assurance Program coordinated by the Environmental Measurements Laboratory (EML/USDOE). The internal standard consists of approximately 250 g of homogenized dry vegetation with reference values and their respective standard deviation for ^{40}K , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{134}Cs , ^{137}Cs , and ^{241}Am . A 170-g test portion was transferred to the adapted Marinelli geometry and sealed with silicone. Analytical

Table 2 Main gamma-ray photopeaks and gamma intensity per decay

Nuclide	Photopeak (keV)	Intensity per decay (%)
^{40}K	1460.82	10.66
^{60}Co	1173.23	99.85
	1332.49	99.98
^{65}Zn	1115.55	50.04
^{106}Ru	621.93	9.93
^{133}Ba	356.01	62.05
	383.85	8.94
^{134}Cs	604.72	97.62
	795.86	85.46
^{137}Cs	661.66	85.10
^{241}Am	59.54	35.9

blanks were prepared simultaneously with the standards and analyzed together with the samples by means of high resolution gamma-ray spectrometry.

The radionuclides in the test samples were quantified by using a hyper-pure germanium detector (HPGe) from Canberra, model 3018, at a 30 % relative efficiency and a 1.9 keV resolution at 1.33 MeV ^{60}Co photopeak. The counting times for the water standard analysis were 80,000 s, while 200,000 s were considered adequate for vegetation sample measurements. Analytical blanks were analyzed during 1,000,000 s to minimize uncertainty due to background radiation. All calculations were carried out using Canberra Genie software [5].

A total of 29 water samples were recalculated using the Monte Carlo assisted efficiency curve. This sample collection involved spectra analyzed from nine intercomparison batches. Typically, three independent test portions were analyzed for each intercomparison. For the vegetation standard, the replicate results ($n = 5$) were expressed in a dry weight basis (water content = 8 %). Expanded analytical uncertainties were estimated at the 95 % confidence level using Genie software by combining individual uncertainties due to counting statistics, background correction, sampling weighting and efficiency curve estimation [6]. Main gamma-ray photopeaks and their respective gamma intensity used in the calculation are shown in Table 2.

Table 1 Simulation parameters of different Marinelli geometries used to produce the efficiency curve simulation in the Geometry Composer software

Sample type	Geometry type	External diameter (cm)	Internal well diameter (cm)	Fill height (cm)	Density (g cm^{-3})
Water	2 L Marinelli	19.4	8.8	8.5	1.00
Vegetation	Adapted Marinelli	10.5	8.8	7.9	0.69

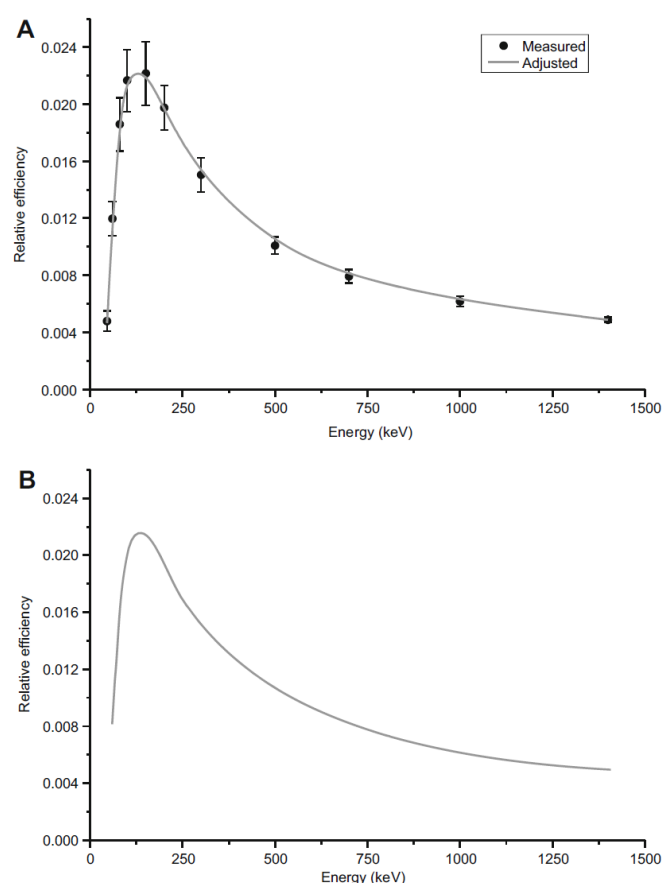


Fig. 1 Efficiency curves for determining artificial radionuclides in water. **a** Monte Carlo assisted efficiency curve. **b** Semi-empirical efficiency curve. Genie polynomial equation for Monte Carlo

efficiency curve (Eff): $\text{Eff} = -179 + 131 \times \ln(E) - 38.6 \times \ln(E)^2 + 5.89 \times \ln(E)^3 - 0.41 \times \ln(E)^4 + 0.01 \times \ln(E)^5$

Statistical analysis

Z score and E_n number were used to evaluate the quality of the analytical procedure of using Monte Carlo assisted efficiency curves for quantifying radionuclides in water and vegetation samples [7]. The Z score was chosen to facilitate the time-dependent evaluation, thereby assessing systematic tendency. E_n number was considered more appropriate for analytical replicates because of the consideration of analytical uncertainties (or best estimator). The best estimators of expanded analytical uncertainty for the reference values of the water and vegetation standards were their respective standard deviations expressed in the evaluation performance reports. E_n number values between -1 and 1 were considered indicative of the quality control

at a 95 % confidence level. For the Z score calculation, the expected standard deviations for PNI standard reference values of water and vegetation were used, considering values from -2 to 2 as indicative of quality control at a 95 % confidence level.

Results and discussion

Water efficiency curve

Figure 1a shows the Monte Carlo assisted efficiency curve for the radiometric analysis of water samples. A typical semi-empirical efficiency curve for water analysis was presented (Fig. 1b) by means of comparison. This efficiency

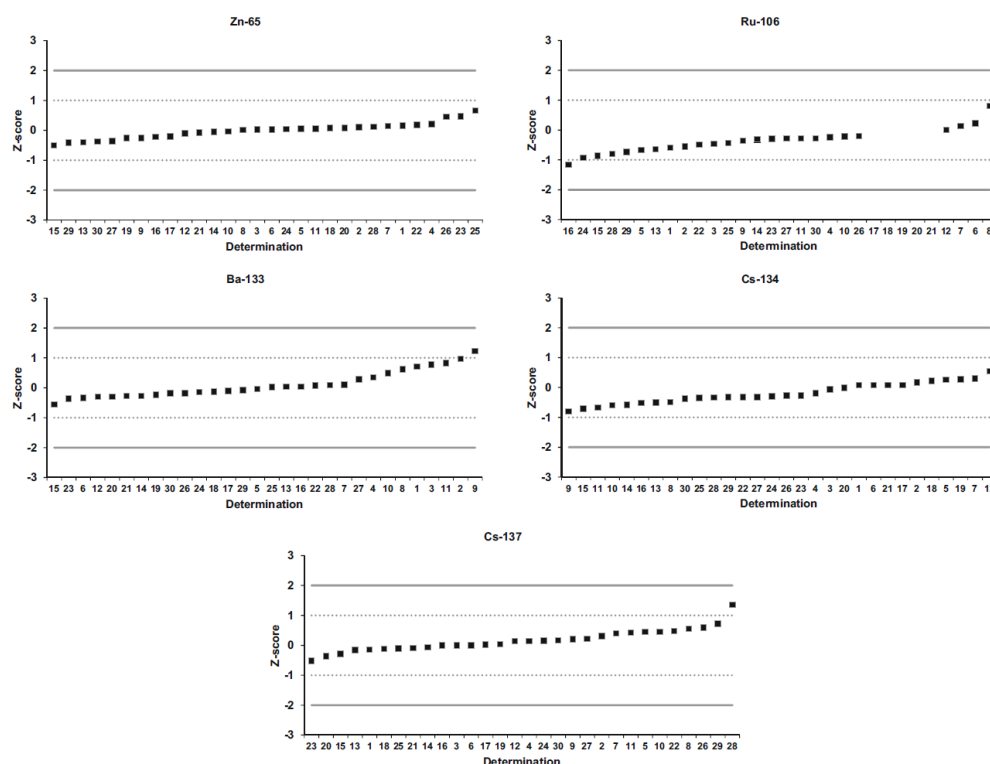


Fig. 2 Z scores for the radionuclides determined in the water internal standard of PNI/IRD, using Monte Carlo assisted efficiency curve. Test samples referring to determination numbers from 17 to 21 did not present ^{106}Ru ; therefore, activity concentrations were not quantified

curve was obtained by preparing a solution containing radionuclides of well-known activities (^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{152}Eu , and ^{241}Am). Despite the similarity between the efficiency curves, the main differences were noticed in the low energy region (lower than 100 keV). While the Monte Carlo efficiency curve obtained a value of 0.008 for 59.5 keV region, the semi-empirical curve showed a value of 0.012 for the same spectral region. A bias of 44.4 % was considered unsatisfactory for the analysis of ^{241}Am and ^{210}Pb , for example. A discrepancy at lower energies may be associated with difficulties in modeling the detector during the absorption of low energy photons, impairing the efficiency calculations [4]. For the 150 keV spectral region, bias was estimated in 4.3 %, which was a substantial improvement in the Monte Carlo assisted efficiency curve. From 300 to 1400 keV, a bias of 0.8 % was averaged between the efficiency curves, confirming the similarity between the methods.

The Z score results for the analysis of 29 water samples using the Monte Carlo assisted efficiency curve are presented

in Fig. 2. Considering the standard deviations of reference values, all analytes were within quality control at a 95 % confidence level and most results were under control at a 99 % confidence level. Few exceptions were detected for ^{106}Ru , ^{137}Cs , and ^{133}Ba with slightly lower results than the reference values. One example is the determination number 15, in which ^{106}Ru and ^{134}Cs showed Z scores close to -1 . Likewise, determination number 16 was also systematically lower than the reference value for ^{106}Ru ; however, the same was not observed for ^{134}Cs . Therefore, the Monte Carlo assisted efficiency curve was able to provide reliable results of radionuclides in water samples.

Vegetation efficiency curve

The efficiency curve for vegetation obtained by the Monte Carlo method is presented in Fig. 3 for the adapted Marinelli geometry. To avoid the generation of radioactive material and difficulties in homogenizing the material, no

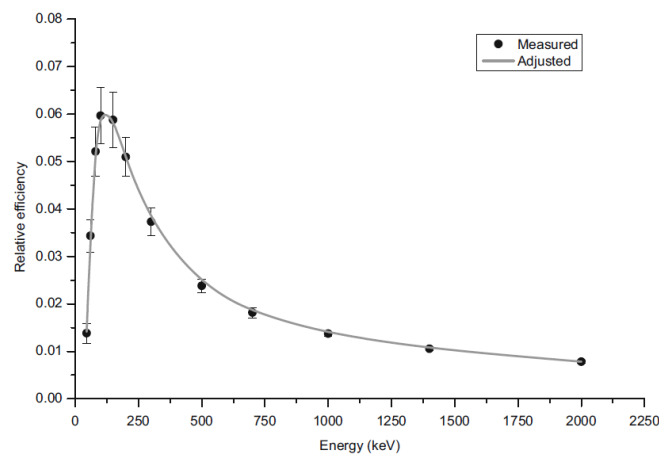


Fig. 3 Monte Carlo assisted efficiency curve used to determine radionuclides in vegetation, using the adapted Marinelli geometry. Genie polynomial equation for Monte Carlo efficiency curve (Eff):

$$\text{Eff} = -172 + 126 \times \ln(E) - 36.9 \times \ln(E)^2 + 5.29 \times \ln(E)^3 - 0.38 \times \ln(E)^4 + 0.01 \times \ln(E)^5$$

Table 3 Reference values and their respective standard deviations (SD) of the internal standard IRD–PNI vegetation

Nuclide	Reference values (Bq kg ⁻¹) Mean ± SD	Obtained values (Bq kg ⁻¹)					Z score	<i>E_n</i> number
		Value ± <i>u</i>	Value ± <i>u</i>	Value ± <i>u</i>	Value ± <i>u</i>	Value ± <i>u</i>		
⁴⁰ K	955 ± 165	1074 ± 90	1067 ± 89	1063 ± 89	1066 ± 89	1069 ± 89	0.7	0.6
⁶⁰ Co	46.3 ± 8.0	44.5 ± 3.7	43.9 ± 3.7	44.6 ± 3.7	45.0 ± 3.8	44.6 ± 3.7	−0.2	−0.2
⁶⁵ Zn	48.8 ± 8.5	43.1 ± 6.8	45.2 ± 8.0	43 ± 11	43 ± 11	49 ± 11	−0.5	−0.3
¹³⁴ Cs	46.3 ± 8.0	43.3 ± 4.8	43.1 ± 4.8	43.2 ± 4.8	43.3 ± 4.8	44.3 ± 5.0	−0.4	−0.3
¹³⁷ Cs	46.3 ± 8.0	47.6 ± 5.8	48.6 ± 5.9	48.2 ± 5.8	48.0 ± 5.8	47.5 ± 5.8	0.2	0.2
²⁴¹ Am	74 ± 13	53 ± 9	51 ± 10	49 ± 10	51 ± 10	50 ± 10	−1.8	−1.4

Obtained values of activity concentrations with their expanded analytical uncertainties at a 95 % confidence level. Quality of the analytical procedure demonstrated by Z score and *E_n* number values

Values in bold did not corroborate the quality of the analytical procedure at the 95 % confidence level

spiked sample was prepared to obtain a semi-empirical efficiency curve. Such motivation was mainly based on environmental issues related to the sampling (impact on ecosystems), energy consumption (calcination of 250 g), and analytical problems due to the volatilization of chemical substances during calcination.

Nevertheless, increased uncertainty involving the estimation of efficiency for the lowest energies (50 keV) was evident for both Monte Carlo efficiency curves (Figs. 1a, 3). Consequently, a limitation in this method was identified, in which the determination of nuclides, such as ²¹⁰Pb, ²⁴¹Am, and some radionuclides from ²³²Th and ²³⁸U radioactive series might be inappropriate when using Monte Carlo assisted efficiency curves.

Table 3 shows the activity concentrations of ⁴⁰K, ⁶⁵Zn, ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, and ²⁴¹Am determined in the PNI vegetation analytical replicate, as well as their expanded analytical uncertainties at the 95 % confidence level. Reference values and their respective standard deviations were also presented for comparison purposes. All of the analytes, with the exception of ²⁴¹Am, were perfectly quantified when using the Monte Carlo assisted efficiency curve. No systematic tendency was observed for the analytes, and the *E_n* number and Z score values indicated the quality of the analytical procedure at a 95 % confidence level. A 45.7 % bias was consistent with the 44.4 % bias found in the Monte Carlo assisted efficiency values for the 50 keV region. An empirical correction might be required to

determine ^{241}Am in vegetation by gamma spectrometry using Monte Carlo assisted efficiency curves.

Conclusion

The Monte Carlo assisted efficiency curve was useful for determining radionuclides at low-activity concentrations in water and vegetation by means of high resolution gamma-ray spectrometry. Considering the environmental issues, Monte Carlo assisted efficiency curves, combined with the use of the adapted Marinelli, were recommended for the radiometric analysis of large biological samples. Therefore, an empirical correction may well be necessary for determining ^{241}Am .

Acknowledgments The authors are thankful to Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico—CNPq for the financial support.

References

1. Alghamdi AS, Aleissa KA (2014) Ultra-low-background gamma spectroscopy for the measurement of environmental samples. *J Radioanal Nucl Chem* 303:479–484. doi:[10.1007/s10967-014-3404-7](https://doi.org/10.1007/s10967-014-3404-7)
2. Manly BFJ (2006) Randomization, bootstrap and Monte Carlo methods in biology, 3rd edn. Chapman & Hall/CRC, London
3. Stewart JP, Groff D (2002) LabSOCS™ versus source-based gamma-ray detector efficiency comparisons for nuclear power plant. In 48th Annual radiobioassay & radiochemical measurements conference, Knoxville, Tennessee
4. Medhat ME, Wang Y (2014) Assessment of the suitability of Monte Carlo simulation for activity measurements of extended sources. *J Radioanal Nucl Chem* 300:1005–1011. doi:[10.1007/s10967-014-3009-1](https://doi.org/10.1007/s10967-014-3009-1)
5. Caroli S (2007) The determination of chemical elements in food: applications for atomic and mass spectrometry, 1st edn. Wiley, New Jersey
6. Canberra (2009) Genie 2000 2.3. Customization tools manual. Canberra, Meriden
7. International organization for standardization—ISO ISO13528 (2005) Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, Geneva



^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{40}K in scales from boilers of industrial installations

Claudia M. Braga Poggi¹ · Emerson Emiliano G. de Farias¹ · Patrícia B. Silveira¹ · Crescêncio A. Silva Filho¹ · Elvis J. De França¹ · Maria Helena P. Gazineu² · Clovis A. Hazin¹

Received: 6 March 2015 / Published online: 26 July 2015
 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

Abstract The purpose of this work was to determine concentrations of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{40}K in scales generated inside industrial boilers. Radionuclide activities were determined by high resolution gamma-ray spectrometry. Activity concentrations of ^{226}Ra were in the range of 3.0 (22) to 1300 (6) Bq kg^{-1} and ^{228}Ra activity concentrations varied from $<2.0 \text{ Bq kg}^{-1}$ (Minimum detectable activity concentration) to 266 (3) Bq kg^{-1} . Activity concentrations of ^{40}K were in the range of $<15 \text{ Bq kg}^{-1}$ (Minimum detectable activity concentration) to 290 (5) Bq kg^{-1} . Activity concentrations were lower than the limits established by the Brazilian Commission of Nuclear Energy.

Keywords Scales · Natural radionuclides · Gamma-ray spectrometry

Introduction

Brazil has about nineteen thousand textile industries, being this sector of the economy one of the most important economic activities for the country [1, 2]. In Northeast, Pernambuco is evidenced by having the second largest garment manufacturer in Brazil [3]. The city of Caruaru is part of this cluster and stands out for its development in

textile industries. The textile processing involves the washing step in which a large amount of water and a diversity of raw materials are used, thus leading to the production of liquid and solid wastes that, in general, contain products that are toxic or difficult to be degraded [2]. Caruaru has about 120 industrial laundries, and most of them do not treat the wastes from their processes.

At the various stages of laundering it is necessary the use of steam, which is provided by boilers. The steam produced by this equipment is supplied to dryers, washers, and for the finishing industry to the irons for ironing clothes [4].

Due to the high temperature of the boiler water, certain compounds that are soluble in the water supply tend to a condition of super saturation, settling on the surface of the boiler heat exchanger. The scales formed, consisting of the aggregation and deposition of solids at the surface of the boiler and pipes, on the water side, are caused by the presence of impurities such as sulfates, carbonates (calcium and/or magnesium), silicates and iron-containing complexes, aluminum, calcium and sodium. The presence of precipitates resulting from inadequate treatment of boiler water originates scales, which are quite hard and difficult to remove [5].

Scales cause performance problems to boilers. The amount of scales accumulated on the walls of the ducts cause reduction in the effectiveness of the process, as the diameter of the pipes is significantly diminished over time and the flow of water is reduced.

In Caruaru, as in the other cities close by, the solid wastes generated in the laundries are directed to the city landfill, where they are segregated to avoid contamination of the aquifers in the region. However, the scale removed from pipes and boilers may contain naturally occurring radioactive elements that, over time, could contaminate the environment.

✉ Claudia M. Braga Poggi
 claudiapoggi04@gmail.com

¹ Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste - CRCN-NE/CNEN-PE, Av. Prof. Luiz Freire, 200, Recife, PE 50740-540, Brazil

² Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP - Centro de Ciências e Tecnologia, Rua do Príncipe, 526, Recife, PE 50050-500, Brazil

Naturally occurring radionuclides are defined in the literature by the acronym NORM (Naturally Occurring Radioactive Material), radionuclides naturally found in soil, water and rocks. When raw materials containing NORM go through industrial processes that concentrate radionuclides, these are then called TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials) [6]. Among the natural radionuclides, ^{226}Ra and ^{228}Ra , from the uranium and thorium series, respectively, are the radionuclides of major significance, as far as radiation protection is concerned [7]. In addition, the ^{40}K present in all soils and rocks with a concentration of about 0.012 % of natural potassium can cause risks from both internal and external exposures [8].

The formation of TENORM can occur in several types of processes, and has been observed in the mining industry, energy production (in scales and sludge formed in the oil industry) and in the wastes from water and effluent treatment [9–11]. No data was found in the literature about the radioactivity present in scales and sludge derived from the manufacturing industries of textiles or boilers. It is known, however, that the formation of scale occurs in places where groundwater has been used in the process, promoting the accumulation of radioactivity in these materials. Therefore, there is the need to investigate and assess the waste and/or tailings formed on textile and other industries in relation to their radioactive content.

The objectives of this study were to determine the levels of ^{226}Ra , ^{228}Ra , and ^{40}K , present in the solid wastes generated by the textile industry of the city of Caruaru, in the state of Pernambuco, with the aim of assessing the possible risks to which workers are subjected to in these industries, as well as negative impacts to the environment. In addition, samples were also collected from industries located in the city of Paulista and in Goiana, both in Pernambuco and located in an area containing uranium phosphorite of Pernambuco, which presents higher than normal uranium concentrations in the soil [12]. Determination of the radionuclides concentration was performed by high resolution gamma-ray spectrometry. Gamma spectrometry is today one of the most widely used methods to measure the activity of radionuclides in complex matrices, since it eliminates complex chemical methods. This methodology is also able to measure simultaneously several radioisotopes [13].

Experimental

Activity concentrations were measured in nine scale samples, five of which were collected from industrial laundries in the city of Caruaru and were identified by the numbers one to five. Three other samples were also collected from industrial laundries: sample number six was collected from an industrial laundry in Paulista and samples seven and

eight from a textile industry in the city of Goiana. Sample nine was collected from boilers from a sugar cane plant located in the city of Goiana.

Sampling and preparation of the samples

Scale samples, generated inside boilers (Fig. 1), were collected and then taken to the laboratories of the Regional Center for Nuclear Sciences of the Northeast (CRCN-NE) where the concentration of natural radionuclides in these materials was determined.

The scale samples were collected directly from the surface of the tubes inside the boiler. Each sample had approximately 400 g of scales. After collection, the samples were placed in plastic bags, identified and sent to the laboratory. Figure 2 illustrates the moment of opening of a boiler for maintenance and also sample collection.



Fig. 1 Scale removed from a water pipe sectioned from a boiler

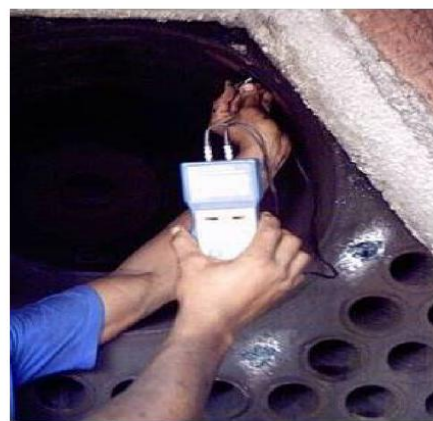


Fig. 2 Measurement of the thermal conductivity during boiler maintenance

Samples were oven-dried during 2 h at 105 °C and then cooled in a desiccator for 40 min. After drying, the samples were, at first, milled in a mortar and then homogenized in a mill jar (LICITM) at 250 rpm. About 100 g of each sample were carefully weighed and placed in cylindrical plastic containers of 50 mm diameter and 60 mm height in order to be analyzed by high resolution gamma-ray spectrometry. Each container was sealed with silicone sealant and adhesive tape to prevent the escape of radon gas and ensure the equilibrium between the radionuclides present in the sample.

Activity concentration determination using gamma-ray spectrometry

Activity concentrations were determined in the scale accumulated in the inner surface of pipes. The radionuclides chosen in the study were from the natural radioactive series of uranium and thorium. Among these radionuclides, ^{226}Ra and ^{228}Ra were selected, as these radionuclides are more frequently found in scale. Activity concentrations of ^{40}K were also determined in the samples [14].

The concentrations of radionuclides were measured with a system based on a hyperpure germanium detector (HPGe). The detector used has a resolution of 2.6 keV (full width at half maximum) for the energy of 1332 keV for ^{60}Co and intrinsic efficiency of 40 %. This detector was coupled to a MCA (“multichannel analyzer”) with 8192 channels from CanberraTM and the acquisition was managed by the software Canberra Genie-2000 [15].

The samples were stored for 30 days, enough time for equilibrium between ^{226}Ra and its descendants with short half-lives from the ^{238}U series. The containers with the samples were placed directly on the detector cap, due to their low activity. For the quality of the analytical procedure, the reference material IAEA-375 Radionuclides and Trace Elements in Soil produced by International Atomic Energy Agency—IAEA was analyzed together with samples. The counting time was 80,000 s, with the aim of reducing the statistical counting error. An empty container identical to that used for measuring sample radioactivity was counted during 1,000,000 s to estimate background radiation. This time was necessary to minimize counting statistic uncertainty of background photopeaks. Also, background radiation has been continuously assessed at the CRCN-NE to facilitate the calculation of natural radionuclides.

The counting efficiency of the detector for gamma rays, as a function of energy, was determined by using an internal soil standard spiked with 5 ml of ^{152}Eu solution (activity: $28.23 \pm 1.13 \text{ kBq l}^{-1}$; reference date: April 10th, 2007). This standard solution was provided by IRD/CNEN (Institute of Radioprotection and Dosimetry,

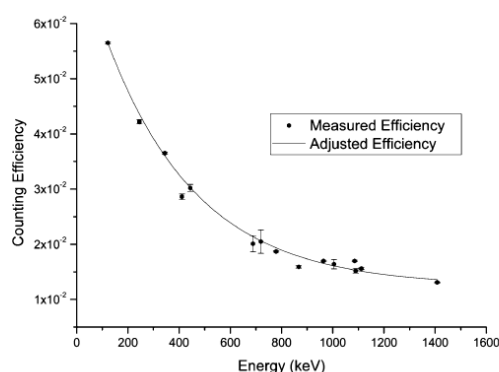


Fig. 3 Counting efficiency curve for gamma-ray spectrometry applied to radionuclide determination in scales

Brazilian Commission of Nuclear Energy, Rio de Janeiro). Figure 3 shows the efficiency curve produced experimentally. The equation of this fitted curve was applied to estimate the counting efficiencies of energies of 241, 295, 352, 609, 1120, 911, 968 and 1460 keV used for determining the activity concentrations of radionuclides.

For each radioisotope, the activity concentration was determined by integrating all counts after subtraction of background count under the peak corresponding to the gamma energy emitted by that particular radioisotope, considering that there is no interference of other gamma-ray lines from other radionuclides [13].

Activity concentrations, minimum detectable activity concentration (MDA) and expanded analytical uncertainties at the 95 % confidence level were calculated using Genie software [15]. The uncertainty budget involved the combination of individual uncertainties due to counting statistics, background correction, sampling weighting and efficiency curve estimation [15]. For the evaluation of the analytical quality procedure, E_n number was calculated taking into account the expanded analytical uncertainties at the 95 % confidence level for both obtained and recommended values of the reference material IAEA-375 [16].

Results and discussion

The results of the analysis of IAEA-375 are shown in Table 1. The obtained values agreed with the recommended values, as well as, E_n numbers were in the range of -1 and 1 , thereby indicating the quality of the analytical procedure at the 95 % confidence level. Thus, the analytical method used was considered suitable for the determination of radionuclides in scale samples. It should be noted that the reference material refers to ^{232}Th concentration

Table 1 Activity concentration of radionuclides determined by high resolution gamma-ray spectrometry for the reference material

Radionuclide	Recommended values (Bq kg ⁻¹)	Obtained values (Bq kg ⁻¹)	E _n number
⁴⁰ K	424 (417–432)	419 (398–440)	−0.2
²²⁶ Ra	20 (18–22)	18 (16–20)	−0.7
²³² Th (²²⁸ Ra)	20.5 (19.2–21.9)	20.9 (19.0–22.8)	0.2

Table 2 Activity concentrations of ²²⁶Ra, ²²⁸Ra and ⁴⁰K determined by high resolution gamma-ray spectrometry

Sample	Location	Coordinates	²²⁶ Ra (Bq kg ⁻¹)	²²⁸ Ra (Bq kg ⁻¹)	⁴⁰ K (Bq kg ⁻¹)
1	Caruaru	8° 16' 41" S; 36° 58' 20" W	4 (21)	8 (19)	290 (5)
2	Caruaru	8° 16' 27" S; 35° 57' 49" W	3 (22)	<2 (MDA)	<15 (MDA)
3	Caruaru	8° 16' 28" S; 35° 57' 23" W	15 (10)	3 (23)	47 (13)
4	Caruaru	8° 16' 00" S; 35° 59' 19" W	53 (5)	82 (3)	<15 (MDA)
5	Caruaru	8° 16' 16" S; 35° 57' 33" W	6 (11)	39 (3)	<15 (MDA)
6	Paulista	7° 55' 19" S; 34° 54' 19" W	1300 (6)	266 (3)	<15 (MDA)
7	Goiana	7° 35' 42" S; 34° 54' 31" W	420 (7)	80 (5)	65 (11)
8	Goiana	7° 35' 43" S; 34° 54' 32" W	451 (7)	85 (5)	39 (15)
9	Goiana	7° 34' 02" S; 35° 00' 11" W	410 (6)	110 (4)	71 (10)

Values in parenthesis refer to the expanded analytical uncertainty at the 95 % confidence level

MDA Minimum detectable activity

and not to ²²⁸Ra. However, it was possible to assess the activity concentration of ²²⁸Ra, ²²⁸Th and ²³²Th, assuming secular equilibrium between the radionuclides.

Radionuclide activity concentrations were measured in nine scale samples. Table 2 presents the activity concentrations and the expanded analytical uncertainties at the 95 % confidence level for the radionuclides present in the samples. Concentrations ranged from 3.0 (22) to 1300 (6) Bq kg⁻¹ for ²²⁶Ra, from <2.0 (MDA) to 266 Bq kg⁻¹ for ²²⁸Ra and from <15 (MDA) to 290 Bq kg⁻¹ for ⁴⁰K.

The values found for the activity concentrations of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in the scale samples from the locations of Caruaru, Paulista and Goiana were inferior to the limits set out in the Norm CNEN NN 8.01 [17] for radioactive waste of low and medium radiation (10 kBq kg⁻¹ for ²²⁶Ra and ²²⁸Ra). It should be noted that in this work the values were compared with the Norm 8.01 due to the absence of specific norms for boiler scales. On the other hand, the European Commission indicates a limit of 1 kBq kg⁻¹ for radionuclides natural series ²³⁸U, ²³²Th and 10 kBq kg⁻¹ for ⁴⁰K [18]. Thus, the values determined for samples of scales were also below the limits established by this legislation (Table 3).

The values of activity concentrations of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra found in samples from Caruaru were inferior to those of the cities of Paulista and Goiana. According to Amaral [12], the region containing uranium phosphorite (where Paulista and Goiana are situated) is located in areas cut off by aquifers. Thus, the phosphorite deposits are potential sources of radionuclides to groundwater. It is observed that,

for scale samples of Paulista and Goiana, ²²⁶Ra activity concentration values were higher than the values for ²²⁸Ra, which can be justified by the fact that the area under study is located in the region containing uranium phosphorite of Pernambuco, Brazil. This region has high concentrations of U₃O₈ (30–500 mg kg⁻¹) [19], and then higher concentration of ²²⁶Ra, which is a descendant of ²³⁸U. In fact, mineral water from the municipalities in the area under influence of uranium phosphorite, including the Paulista Municipality, has presented higher total alpha and beta activity concentrations compared to other mineral water springs from the Metropolitan Region of Recife [19].

Otherwise, the difference between the activity concentrations of the radium isotopes can be related to the concentrations of ²³⁸U and ²³²Th present in the rocks of the aquifer. One should also consider that ²³⁸U has greater mobility and solubility than ²³²Th [20]. For scales from the oil industry, for example, the activity concentrations of ²²⁶Ra were always much larger than those for ²²⁸Ra for samples with high concentrations of activity [9]. In another study, Abo-Emagda et al. [21] also found ²²⁶Ra activity concentrations of 519 kBq kg⁻¹ higher than those of ²²⁸Ra (50 kBq kg⁻¹) in scale samples collected from oil pipes.

Activity concentrations values for ⁴⁰K (Table 2) ranged from 15 to 290 (5) Bq kg⁻¹, being in the range of concentrations of activity expected for this radionuclide in environmental samples, as for the earth crust (480 Bq kg⁻¹) and in plants (12.0–797.3 Bq kg⁻¹) [8, 22]. Also in relation to this radionuclide, there are very few data in the literature referring to the activity concentration of this radionuclide in

Table 3 Comparison of radionuclides determined in worldwide scales

Sample	Locality	Radionuclides (kBq kg ⁻¹)			Reference
		²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	⁴⁰ K	
Boiler pipes	Brazil	0.003–1.3	<0.002–0.27	<0.015–0.29	This work
Petroleum pipes	Egypt	493–519	36–50	–	Abo-Emagda et al. [21]
Petroleum pipes	Brazil	–	–	16–144	Gazineu and Hazin [14]
Petroleum pipes	Brazil	16.2–93.2	4–36.9	–	Matta et al. [23]
Petroleum pipes	Tunisia	2.89	–	–	Testa et al. [24]
Petroleum pipes	Brazil	120–3500	148–2190	–	Gazineu et al. [9]
Solid residual for disposal	World	1	1	10	European Commission [18]

scales in general. As for the oil industry, there are few data about the concentrations of this radionuclide, which can range from 16,000 to 144,600 Bq kg⁻¹ for scales accumulated in an oil production plant [14].

Table 3 shows the comparison of TENORM activity concentrations in worldwide scales, mainly from petroleum industry. Matta et al. [23] found maximum concentrations of 93.2 kBq kg⁻¹ for ²²⁶Ra and 36.9 kBq kg⁻¹ for ²²⁸Ra, respectively, for scale samples from oil extraction units in the Campos Basin, Brazil (Table 3). However, the results obtained by Abo-Emagda et al. [21] were quite higher for ²²⁶Ra. In another study, Testa et al. [24] found values up to 2.89 kBq kg⁻¹ for ²²⁶Ra in scales taken from pipes of the oil industry in Tunisia. Scale samples analyzed by Gazineu [9] showed activity concentrations ranging from 120.8 to 3500 kBq kg⁻¹ for ²²⁶Ra, and from 147.9 to 2195 kBq kg⁻¹ for ²²⁸Ra. Values so variable shows the complexity of the fate of radioisotopes in the waste from different sources in the oil industry. Even considering geological variation [25], results indicated the needs for quantifying the radionuclides in each industrial installation to minimize radioprotection issues due to disposal of scales.

Conclusions

The results of the analysis for the activity concentration of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in scale samples taken from boilers from industries located in the cities of Caruaru, Goiana and Paulista, in the state of Pernambuco, indicating that there is no significant increase in the concentration of these radionuclides as a consequence of the industrial process. The values found in this study were lower than those established by the European Commission and the Norm CNEN NN 8.01 for the type of material analyzed, not requiring special treatment for disposal.

It is noted, however, that concentrations of activity for ²²⁶Ra in samples collected in the municipalities of

Goiana and Paulista are two to three orders of magnitude higher than those observed in scales collected in Caruaru. The same trend was observed although to a lesser extent for ²²⁸Ra. The higher values of activity concentrations of the two radioisotopes (²²⁶Ra and ²²⁸Ra) for samples collected in the municipalities of Goiana and Paulista were due, probably, to the fact that the area is situated in the region under influence of uranium-phosphorite of Pernambuco.

Regarding ⁴⁰K, the values for activity concentration of this radionuclide were all in the range of concentrations of activity expected for this radionuclide in environmental samples, showing that the concentration of this radionuclide was not modified in the industrial process.

With the respect of radioprotection, scales taken from industrial boilers did not present indeed significant concentrations of ²²⁶Ra, ²²⁸Ra and ⁴⁰K, thereby not requesting any special treatment before their disposal, at least for those samples analyzed in this study.

Acknowledgments The authors are grateful to the staff from CRCN (Regional Center for Nuclear Sciences) and DEN/UFPE (Department of Nuclear Energy/Federal University of Pernambuco), as well as to the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), for the financial support to this research.

References

1. Amaral FM, Florencio L, Gavazza S (2014) Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. *Biol Technol* 70:364–369
2. Souza AAU, Melo AR, Pessoa FLP, Souza SMAGU (2010) The modified water source diagram method applied to reuse of textile industry continuous washing water. *Resour Conserv Recycl* 54:1405–1411
3. Amorim SM, Kato MT, Florêncio L, Gavazza S (2013) Influence of redox mediators and electron donors on the anaerobic removal of color and chemical oxygen demand from textile effluent. *Clean Soil Air Water* 41:928–933

4. Poggi CMB (2011) ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K em incrustações formadas em caldeiras de instalações industriais do estado de Pernambuco. Master Degree. UFPE, Recife. <http://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/9629>. Accessed 26 July 2010 (in Portuguese)
5. Jamialahmadi M, Müller-Steinhagen H (1993) Scale formation during nucleate boiling—A review. *Corros Rev* 11:25–54
6. Godoy JM, Cruz RP (2003) ^{226}Ra and ^{228}Ra in scale and sludge sample and their correlation with the chemical composition. *J Environ Radioact* 70:199–206
7. Papachristodoulou CA, Assimakopoulou PA, Patronis NE, Ioannides KG (2003) Use of HPG γ -ray spectrometry to assess the isotopic composition of uranium in soils. *J Environ Radioact* 64:195–203
8. Santos Júnior JA, Cardoso JJRF, Silva CM, Silveira SV, Amaral RS (2005) Analysis of the ^{40}K levels in soil using gamma spectrometry. *Braz Arch Biol Techn* 48:221–228
9. Gazineu MHP, Araújo AA, Brandão YB, Hazin CA (2005) Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry. *J Environ Radioact* 81:47–54
10. Kleinsechmidt R, Akber R (2007) Naturally occurring radionuclides in materials derived from Urban water treatment plants in southeast Queensland. *Aust J Environ Radioact* 99:1–14
11. United States Environmental Protection Agency (USEPA) National primary drinking water standards. USEPA, Washington. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>. Accessed 17 June 2010
12. Amaral RS, Vasconcelos WE, Borges E, Silveira SV, Mazzilli BP (2005) Intake of uranium and radium-226 due to food crops consumption in the phosphate region of Pernambuco—Brazil. *J Environ Radioact* 82:383–393
13. Paiva JDS, Sousa EE, Farias EEG, Carmo AM, Silva Filho CA, França EJ (2015) Applied tools for determining low-activity radionuclides in large environmental samples. *J Radioanal Nucl Chem*. doi:10.1007/s10967-015-4219-x
14. Gazineu MHP, Hazin CA (2008) Radium and potassium-40 in solid wastes from the oil industry. *Appl Radiat Isot* 66:90–94
15. Canberra (2009) Genie 2000 2.3. Customization tools manual. Canberra, Meriden
16. International Organization for Standardization—ISO ISO13528 (2005) Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO, Geneva
17. CNEN (2014) Comissão Nacional de Energia Nuclear. Resolução CNEN 167/14 - 8.01/- Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação, D.O.U. de 15/05/2014. Brazil (in Portuguese)
18. European Commission: laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionizing radiation. European Commission, Brussels. <http://register.consilium.europa.eu/doc/srv?l=EN&f=ST%2013675%202013%20INIT>. Accessed 01 June 2015
19. Silva Filho CA, França EJ, Souza EM, Ribeiro FCA, Santos TO, Farias EEG, Arruda GN, Souza Neto JA, Honorato EV, Hazin CA (2012) Radioactive risk evaluation of mineral water in the Metropolitan Region of Recife, Northeastern Brazil. *J Radioanal Nucl Chem* 295:1215–1220
20. Bonotto DM, Bueno TO (2008) The natural radioactivity in Guarani aquifer groundwater, Brazil. *Appl Radiat Isot* 66:1507–1522
21. Abo-Elmagda M, Solimana HA, Salmanb KhA, El-Masrya NM (2010) Radiological hazards of TENORM in the wasted petroleum pipes. *J Environ Radioact* 101:51–54
22. Karunakara N, Somashekarappa HM, Narayana Y, Avadhani DN, Mahesh HM, Siddappa K (2003) ^{226}Ra , ^{40}K and ^7Be activity concentrations in plants in the environment of Kaiga, India. *J Environ Radioact* 65:255–266
23. Matta LE, Godoy JM, Reis MC (2002) ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{228}Th in scale and sludge samples from the Campos Basin Oilfield E&P. *Radiat Prot Dosim* 102:175–178
24. Testa C, Desideri D, Meli MA, Roselli C, Bassignani A, Colombo G, Fantoni RF (1994) Radiation protection and radioactive scale in oil and gas production. *Health Phys* 67:34–38
25. El Afifi EM, Awwad NS (2005) Characterization of the TENORM waste associated with oil and natural gas production in Abu Rudeis, Egypt. *J Environ Radioact* 82:7–19



Natural radionuclides in mangrove soils from the State of Pernambuco, Brazil

José Daniel S. de Paiva¹ · Evelyn E. Sousa¹ ·
 Emerson Emiliano G. de Farias¹ · Andrius M. Carmo¹ ·
 Ebenezer M. Souza¹ · Elvis J. De França¹

Received: 19 February 2015 / Published online: 10 September 2015
 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

Abstract Mangroves are essential for protecting coastal environments and biodiversity; however few studies encompass the distribution of radionuclides in soils from these ecosystems. By applying high resolution gamma-ray spectrometry, natural radionuclides were quantified in soils from the Chico Science Mangrove and Rio Formoso Mangrove (RFM), areas subjected to different human impacts. The activity concentrations of ^{226}Ra and ^{228}Ra were quite similar for the mangroves despite the differences found for ^{40}K . Moreover, no correlation with the environmental impacts on the mangroves was observed, although RFM soil was ^{40}K -enriched compared to deep sediments from other estuaries in the world.

Keywords Environmental radioactivity · Mangrove · Gamma-gal spectrometry

Introduction

Worldwide, mangrove ecosystems are considered one of the richest stocks of biological and genetic diversity, providing many goods and services such as fisheries, forest products, pollution remediation, and coastal protection (storms and erosion) [1, 2]. As is the case elsewhere around the world, Brazilian mangroves are underestimated, overexploited, and poorly managed [1]. Considering the global mangrove area, 12 % of it is

located in South America, in which 6,786 km of Brazil's coastline contains mangrove forests, covering approximately 25,000 km² [3].

As a reservoir of nutrients and carbon, mangroves are quite relevant to the global change scenario, in which mangrove soils play an important role [4]. From the time the Portuguese began to colonize the country, Brazil's mangrove forests have suffered anthropogenic impacts, such as deforestation for mariculture, human occupation, and waste disposal. Changes in the soil composition affect the quality of the environment and monitoring becomes necessary, especially for radioactive substances.

Studies on the distribution of radionuclides in mangrove soils are rare, particularly in Brazil. Few studies have been directed toward the bottom or deep sediments in estuarine complexes [5, 6]. However, the 0–15 cm depth of mangrove soils is quite relevant for vegetation, mainly with saplings. In the case of accidents and contamination, this layer would be the first to be affected. Radionuclides in the soil can be easily transferred to vegetation and animals, including humans.

Therefore, this study aimed to evaluate the distribution of natural radionuclides present in superficial mangrove soils (0–15 cm depth) in the state of Pernambuco, Brazil. The Chico Science Mangrove (CSM), located within the city limits between Recife and Olinda, has been historically affected due to constant urbanization, while the Rio Formoso Mangrove (RFM) is a well preserved area with few recreational activities. High resolution gamma spectrometry was employed to quantify radionuclides in soils sampled under the crown projection of tree species. Distribution of ^{226}Ra , ^{228}Ra , and ^{40}K was compared among areas, using appropriate statistical techniques.

✉ José Daniel S. de Paiva
 paivajds@gmail.com

¹ Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), Recife, Pernambuco 50740-540, Brazil

Experimental

Studied areas

The Rio Formoso Mangrove—RFM and the Chico Science Mangrove—CSM are located in the State of Pernambuco, Brazil (Fig. 1). The climate in both regions is hot (mean annual temperature of 30 °C) and humid (above 70 %), with rainfall concentrated in the winter (July–September), characterizing the As type according to the Köppen climate classification system. The mean annual precipitation ranges from 2400 to 2500 mm.

The RFM is located within the city limits of Tamandaré and Rio Formoso (latitude 8°40′05″S; longitude 35°06′40″W), along the southern coast of Pernambuco,

Brazil (Fig. 1). This mangrove occupies the banks of the Arinquiná River, a river facing the Ocean Coast with a restricted drainage basin. Sediment continental contribution is, therefore, limited to the erosion derived from surrounding areas. This studied area is located over the granitic batholith of Ipojuca-Atalaia from Borborema Province, NE Brazil, without any known occurrence of relevant sources of uranium and thorium [7, 8]. Mangroves of this area present a moderate level of conservation; however, pressure from deforestation can still be observed, as can be seen in Fig. 1. It is clear, however, that RFM undergoes a slight influence from the Arinquiná River, which brings continental sediments to the area, as well as a heavy marine influence from the Atlantic Ocean (Fig. 1).

CSM is located within the city limits of Recife and Olinda (latitude 8°02′00″S and longitude 34°52′01″W) in Pernambuco, Brazil (Fig. 1). Over the past few decades, this region has been severely affected by landfills, deforestation, and domestic sludge discharge, resulting in small urban mangrove fragments (Fig. 1). Currently, this area is used for educational purposes and research. Nearby the CSM, the Tacaruna's channel was constructed to control the effects of high tides. An intense sedimentation area is formed in front of the channel mainly impacted by domestic and industrial sludge. During tides, water and sediments flow into the CSM. Nearby CSM, a marine sandy phosphorite deposit is located in Olinda containing about 0.02 % U_3O_8 [9].

Sampling and sample preparation

Sampling was randomly at a 0–15 cm depth under tree crown projections of tree species *Rhizophora mangle* L. (Rhizophoraceae family), *Laguncularia racemosa* (L.) C.F.Gaertn (Combretaceae family), and *Avicennia* sp. (Acanthaceae family). In all, 26 and 19 soil samples were taken from CSM and RFM, respectively. Soil samples were placed in sampling bags and transported to the Northeast Regional Center for Nuclear Sciences (CRCN/NE), Recife, Pernambuco, Brazil.

At the laboratory, samples were oven-dried at 60 °C and milled by means of porcelain mortar until achieving a particle size smaller than 0.5 mm. After homogenization, analytical portions of approximately 40 g (final volume of 29 cm³) were transferred into cylindrical polyethylene vials (dimensions: radius = 3 cm; height = 1.4 cm). An analytical blank was prepared together with the samples, standards, and reference materials. By sealing the vials with silicone, the radionuclides ²¹⁴Bi and ²¹⁴Pb reached secular equilibrium with ²²⁶Ra after 30 days, at which time samples were analyzed using high resolution gamma-ray spectrometry at CRCN-NE/CNEN.

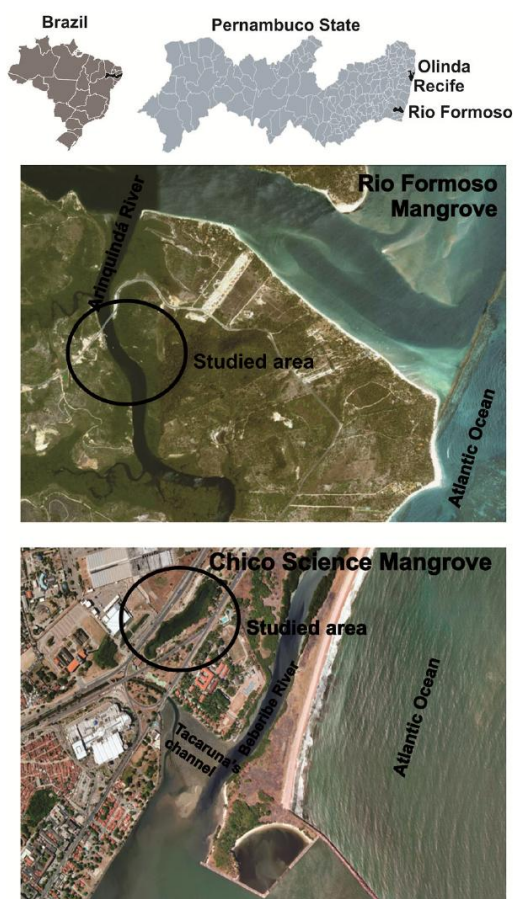


Fig. 1 Localization of studied areas of the Chico Science Mangrove in Recife and Olinda, Pernambuco, Brazil, and the Rio Formoso Mangrove in Rio Formoso, Pernambuco, Brazil

High resolution gamma-ray spectrometry

Radiometric analysis was carried out using a high purity germanium (HPGe) detector, model GC4019, from Canberra, with 40 % of relative efficiency and 2.1 keV resolution at the 1.33 MeV photopeak of ^{60}Co . The semi-empirical efficiency curve was implemented in the Genie software environment by the spiking the soil internal standard (National Intercomparison Program from Instituto de Radioproteção e Dosimetria, IRD/CNEN) with ^{152}Eu , ^{133}Ba , ^{241}Am , and ^{137}Cs with their respective activities of $28.0 \text{ Bq} \pm 0.8 \text{ Bq}$, $26 \text{ Bq} \pm 0.8 \text{ Bq}$, $30 \text{ Bq} \pm 0.9 \text{ Bq}$, and $27 \text{ Bq} \pm 0.8 \text{ Bq}$ (Reference date: November 10th, 2012). An analytical blank from the internal standard was also prepared since this material contains ^{241}Am . Afterwards, spiked sample and blank measurements, as well as the polynomial adjustment of the semi-empirical efficiency curve, were performed and the results compiled in the Genie software [10, 11]. Gamma-ray radioactivity was measured over a period of 80,000 and 200,000 s for samples and the analytical blank, respectively. Activities and the expanded analytical uncertainty at the 95 % confidence level of interest radionuclides were calculated using the Genie software [10]. By setup, Genie uncertainty budget takes into account individual uncertainties from measurement statistics, sample weighting, efficiency curve and background correction. Details can be found elsewhere [10, 11]. Appropriate gamma-ray lines for ^{40}K , ^{226}Ra , and ^{228}Ra calculations were chosen according to Table 1. Analyses of the IAEA-314 reference materials and internal standard soil RadCheM TM Custom Soil Standard National Intercomparison Program (PNI) also directed the determination of the gamma-ray lines to be used in calculating ^{226}Ra and ^{228}Ra activity (Table 1). In this case, the best gamma-ray emitters were ^{214}Pb and ^{214}Bi for ^{226}Ra and ^{228}Ac for ^{228}Ra . Final results were expressed as the average weighed by analytical uncertainty.

Evaluation of the quality of the analytical procedure

To evaluate the quality of the analytical procedure, the reference material *IAEA-314 Stream Sediment* from the International Atomic Energy Agency (IAEA) and the internal standard soil RadCheM CustomSoil Standard from the National Intercomparison Program (PNI/IRD/CNEN) were analyzed together. These materials contain certified activity concentrations for ^{40}K , ^{214}Bi , ^{214}Pb and ^{228}Ac . The E_n number was used to evaluate the quality of analytical procedures according to ISO 13528 [13]. The E_n number could be calculated by computing the difference between the obtained value and the certified value, divided by the square root of the quadratic sum of the expanded analytical uncertainties at the confidence level of 95 %. Values between -1 and 1 are indicative of the quality of the analytical procedure at the 95 % confidence level.

Statistical analysis

Univariate statistical analysis was based on the Student t test for independent means at a 95 % confidence level. The Shapiro–Wilk test was applied to evaluate the normality distribution of the data at this confidence level. All statistical analyses were performed using the Statistica software [14]. By using Surfer software, kriging method was applied as a smoothing interpolator for studying distribution of ^{40}K in RFM after variogram analysis [15].

Results and discussion

Table 2 shows the obtained and reference values and their respective expanded analytical uncertainties for the reference material and the soil's internal standard (PNI/IRD/CNEN). E_n numbers could be observed in the range between -1 and 1 , indicating the quality of the analytical

Table 1 Gamma-ray lines, gamma yield and possible spectral interferences for determining ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{40}K by high resolution gamma-ray spectrometry

Radionuclide of interest	Daughter radionuclide	Gamma-ray lines (keV)	Gamma yield (%)	Possible interferences ^a
^{226}Ra	^{214}Bi	1764.5	15.3	–
		1120.3	14.9	–
	^{214}Pb	351.9	35.6	–
		295.2	18.4	–
^{228}Ra	^{228}Ac	911.2	25.8	–
		964.8	5.0	–
		968.8	15.8	–
^{40}K	^{40}Ar	1460.8	10.6	1459 keV from ^{232}Th

^a Oddone et al. [12]

Table 2 Obtained values and their respective expanded analytical uncertainties at the 95 % confidence level for the PNI/IRD/CNEN soil internal standard and the reference material IAEA-314 ^{226}Ra , Th, and U in Stream Sediment

Internal standard/reference material	Nuclide	Obtained value (Bq kg^{-1})	Reference value (Bq kg^{-1})	E_n number
IAEA-314	$^{214}\text{Bi}^a$	720 ± 19	732 ± 54.5	−0.3
	$^{214}\text{Pb}^a$	680 ± 14	732 ± 54.5	−0.8
PNI/IRD/CNEN	^{40}K	380 ± 24	381 ± 66.0	0.0
	^{228}Ac	40.0 ± 5.0	46.6 ± 8.10	−0.2

Reference values and their analytical uncertainties were presented according to the respective analysis reports (number of analytical replicates = 5)

^a Assuming secular equilibrium

procedure at the 95 % confidence level. For IAEA-314, it was noted that the obtained values were systematically lower than the reference values. However, results were within the analytical uncertainty range determined by the certificate of the analysis. The same was not observed for the obtained values for the PNI internal standard soil, in which no apparent systematic tendency could be observed (Table 1). Since this material is used for intercomparison purposes, the errors associated with the reference values from the intercomparison report could be higher than the expanded analytical uncertainties estimated in this work. E_n numbers were also satisfactory, indicating the quality of the analytical procedure to determine the natural radionuclides.

Table 3 shows the results of activity concentrations obtained in soils from CSM and RFM as well as the descriptive statistics. Although gamma-ray spectrometry is a multi-radionuclide analytical technique, relevant results, i.e., those above the minimum detectable activity, were only found for ^{214}Bi (^{226}Ra), ^{214}Pb (^{226}Ra), ^{228}Ac (^{228}Ra), and ^{40}K . Mean activity concentrations of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{40}K were 24, 31 and 414 Bq kg^{-1} for CSM and 21, 43 and 869 Bq kg^{-1} for RFM. Maximum activity concentrations for ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{40}K achieved 32, 54 and $1,338 \text{ Bq kg}^{-1}$, respectively. Results were not so variable since the standard deviation in % (STD %) did not surpass 21 % for the determined radionuclides. The calculated standard errors of mean—SEM were quite low indicating a good sampling procedure for almost all radionuclides determined in mangrove soils (Table 3). Despite the random design, sampling was considered sufficient for both areas according to the estimated sample number calculated by Cochran equation (assuming a desired sampling error of 10 %). In fact, for all analytes, the minimum sample sizes were lower than the samples analyzed. Nevertheless, for RFM ^{40}K results, the minimum sample number of 19 would be required in spite of 15 already analyzed.

Normal distribution tests (Shapiro–Wilk test) indicated the normality approximation of activity concentration

Table 3 Descriptive statistics of activity concentrations of natural radionuclides in the soils of the Chico Science and the Rio Arinquiná mangroves in Pernambuco, Brazil

Mangrove	Descriptive statistics	^{226}Ra	^{228}Ra	^{40}K
Chico science	Mean (Bq kg^{-1})	24	41	414
	Geomean (Bq kg^{-1})	23	40	406
	STD (Bq kg^{-1})	4	6	87
	SEM (Bq kg^{-1})	0.8	1.3	17
	STD %	18	16	21
	Max (Bq kg^{-1})	32	54	632
	Min (Bq kg^{-1})	24	25	264
	25th Percentile (Bq kg^{-1})	22	36	356
	75th Percentile (Bq kg^{-1})	26	45	467
	n	26	26	26
	n^*	12	10	17
	Normality ($p < 0.05$)	0.77	0.99	0.81
Rio Formoso	Mean (Bq kg^{-1})	21	43	869
	Geomean (Bq kg^{-1})	21	43	851
	STD (Bq kg^{-1})	4	7	193
	SEM (Bq kg^{-1})	0.9	1.9	50
	STD %	17	17	22
	Max (Bq kg^{-1})	26	52	1338
	Min (Bq kg^{-1})	22	25	303
	25th Percentile (Bq kg^{-1})	21	38	441
	75th Percentile (Bq kg^{-1})	26	48	829
	n	15	15	15
	n^*	11	11	19
	Normality ($p < 0.05$)	0.10	0.99	0.06

Geomean geometric mean, *STD* standard deviation, *SEM* standard error of mean, *STD %* standard deviation in percent, *Max* maximum activity concentration, *Min* minimum activity concentration, *n* number of samples, *n** number of samples estimated by Cochran equation, *Normality* ($p < 0.05$) probability of the Shapiro–Wilk test for normal distribution of data

distribution for natural radionuclides in both mangroves at a 95 % confidence level (Table 3). Normality is not easily observed in geological data, such as chemical element

Table 4 Comparison of natural radionuclides determined in estuarine and mangrove sediments (0–15 cm depth) from Brazil, United States of America and Morocco

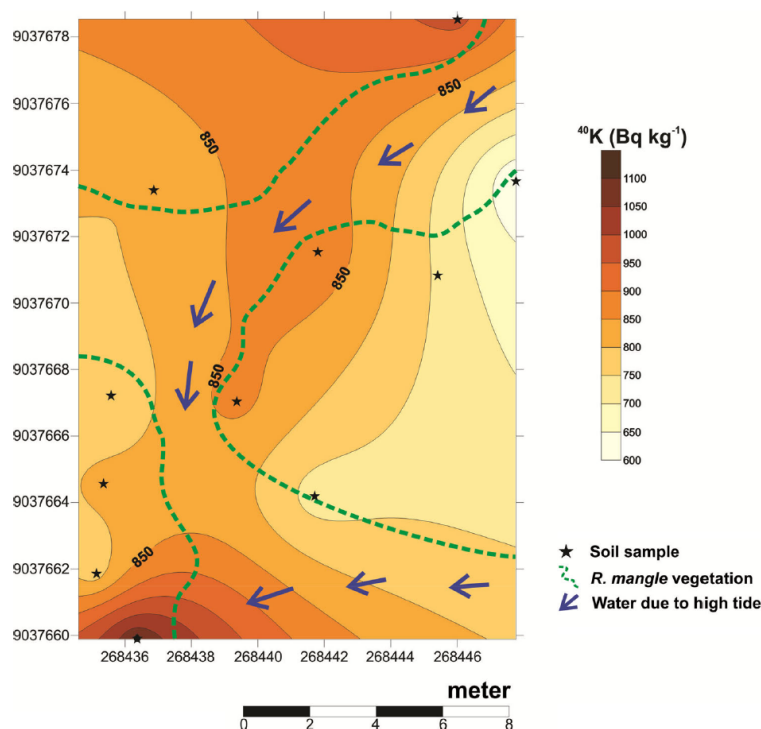
Locality	Radionuclides (Bq kg ⁻¹)			Reference
	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	
Chico science mangrove	410 ^m	24 ^m	42 ^m	This work
Rio Formoso mangrove	851 ^m	21 ^m	43 ^m	
Cubatão river	–	37–46	59–74	Silva et al. [6]
Cubatão river estuary (Brazil)	–	28–80	–	Sanders et al. [18]
Cananéia-Iguape estuary (Brazil)	–	2.3–15.2	–	Saito et al. [5]
Amazon estuary (Brazil)	–	40 ^m	–	Neves et al. [19]
Sabine-Neches estuary (USA)	–	25–67	–	Ravichadrian et al. [20]
Seboul estuary (Morocco)	312 ^m	17 ^m	–	Laissaoui et al. [21]
World	412 ^m	32 ^m	45 ^m	Unsear [22]

^m Mean value

mass fractions however, specific areas have presented a frequency distribution similar to the normal distribution [16]. For example, Santos Júnior [17] probably observed normal distribution in radiometric analyses of soils in Pernambuco, excluding the anomalous values of soils near outcrops containing high contents of uranium and thorium. After checking for normality, activity concentrations of

²²⁶Ra and ²²⁸Ra did not differ for the two areas at a 95 % confidence level, although ⁴⁰K activity concentrations were significantly different between CSM and RFM.

Both mangrove soils have shown activity concentrations of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra lower than other estuarine sediments from Brazil, United States and Morocco (Table 4), however similar to the global soil averages of 32 Bq kg⁻¹ and

Fig. 2 Illustration of ⁴⁰K activity concentration in soils from the Rio Formoso Mangrove associated to the *R. mangle* vegetation and the tidal water entrance

45 Bq kg⁻¹, respectively. For Cananéia-Iguape Estuarine Complex, results were a little bit higher since the maximum activity concentration for ²²⁶Ra was 15.2 Bq kg⁻¹. Other estuaries such as Cubatão River and Amazon Estuary presented ²²⁶Ra and ²²⁸Ra activity concentrations about twice higher than Pernambuco mangroves. For CSM, the average ⁴⁰K activity concentration of 406 ± 87 Bq kg⁻¹ is similar to the Seboul Estuary, Morocco, as well as the world average of 412 Bq kg⁻¹. Despite 50 % lower than RFM, CSM presented “normal” values for ⁴⁰K activity concentrations, besides the possible influence of uranium phosphorite was also considered irrelevant for this mangrove.

RFM showed a slight uniform distribution for ⁴⁰K in the area occupied by *Rhizophora mangle* vegetation (Fig. 2). For this area, the rising tide starts to inundate the mangrove at the locals indicated in the Fig. 2. According to the water entrance from tide, ⁴⁰K was concentrated at coordinates 268,436 km and 9,037,660 km, achieving the high value of 1200 Bq kg⁻¹. Such behavior was associated to the heavy oceanic influence bringing sediments enriched with ⁴⁰K on the Arinquiná River mangroves. Despite seawater can contain ⁴⁰K in an activity concentration of about 11 kBq m⁻³ [23], this region is surrounded by granites containing about 7 % K₂O [9]. This content would result in ⁴⁰K activity concentration of about 900 Bq kg⁻¹ (isotope abundance of 0.012 %) for non-weathering rocks.

Conclusions

The distribution of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in the CSM and the RFM were lower than the results from other Brazilian estuaries. No significant differences at a 95 % confidence level were obtained for ²²⁶Ra and ²²⁸Ra. Therefore, the anthropogenic impacts present in CSM apparently did not interfere with the distribution of natural radionuclides in the soil. However, the significant differences at a 95 % confidence level found for ⁴⁰K were associated with the enriched ⁴⁰K sediments due to the geological material plus some contribution of seawater.

Acknowledgments The authors wish to thank the Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa e Tecnologia do Estado de Pernambuco for their financial support.

References

- Sandilyan S, Kathiresan K (2012) Mangrove conservation: a global perspective. *Biodivers Conserv* 21:523–534
- Krauss KW, Lovelock CE, McKee KL, López-Hoffman L, Ewe SML, Sousa WP (2008) Environmental drivers in mangrove establishment and early development: a review. *Aquat Bot* 89:105–127
- Schaeffer-Novelli Y, Citrón-Molero G, Soares MLG, De Rosa T (2000) Brazilian mangroves. *Aqua Ecosyst Health Manag* 3:561–570
- Krauss KW, Lovelock CE, Cahoon DR, Saitilan N, Reef R, Chen L (2013) How mangrove forest adjust to rising sea level. *New Phytol* 202:19–34. doi:10.1111/nph.12605
- Saito RT, Figueira RCL, Tessier MG, Cunha ILL (2006) A model of recent sedimentation in the Cananéia-Iguapé estuary, Brazil. *Radioactiv Environm* 8:410–430. doi:10.1016/S1569-4860(05)08034-4
- Silva PSC, Mazzilli BP, Fávoro DIT (2006) Distribution of radionuclides and elements in Cubatão River sediments. *J Radioanal Nucl Chem* 269:767–771. doi:10.1007/s10967-006-0258-7
- Silva Filho AF, Guimarães IP, Van Schumus WR (2002) Crustal evolution of the Pernambuco-Alagoas Complex, Borborema Province, NE Brazil: nd isotopic data from neoproterozoic granitoids. *Gondwana Res* 5:409–422
- Silva Filho AF, Guimarães IP, Van Schumus WR, Dantas E, Armstrong R, Concentino L, Lima D (2013) Long-lived Neoproterozoic high-K magmatism in the Pernambuco-Alagoas Domain, Borborema Province, Northeast Brazil. *Int Geol Rev*. doi:10.1080/00206814.2013.774156
- White MC (1957) Uranium in the marine phosphate deposits near Recife, State Pernambuco, Northeast Brazil. Trace elements memorandum report 952. USGS, Survey, United States of America
- Canberra (2009) Genie 2000 2.3. Customization tools manual. Meriden: Canberra
- Paiva JDS, Sousa EE, Farias EEG, Carmo AM, Silva Filho CA, França EJ (2015) Applied tools for determining low activity radionuclides in large environmental samples. *J Radioanal Nucl Chem*. doi:10.1007/s10967-015-4219-x
- Oddone M, Giordani L, Giacobbo F, Mariani M, Morandi S (2008) Practical considerations regarding high resolution gamma-spectrometry measurements of naturally occurring radioactive samples. *J Radioanal Nucl Chem*. doi:10.1007/s10967-007-7113-3
- International Organization For Standardization—ISO ISO13528 (2005) Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO, Geneva, p 66
- Statsoft (2004). Statistica 7.0. Tulsa: StatSoft
- Barnes R (2012) Variogram tutorial. Golden Software Inc, Golden
- Yildiz N, Oto B, Ugur Turhan S, Uğur FA, Goren E (2014) Radionuclide determination and radioactivity evaluation of surface soil samples collected along the Erçek Lake basin in eastern Anatolia, Turkey. *J Geochem Explor* 146:34–39
- Santos Júnior JA (2009) Avaliação radiométrica do U-238, Ra-226, Th-232 e K-40 em uma área anômala do Agreste de Pernambuco. Dissertação de mestrado. Recife: UFPE, p 115. http://repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/9472/arquivo868_2_1.pdf?sequence=1. Acesso em: 24/07/2014. (In Portuguese)
- Sanders LM, Sanders CJ, Luiz-Silva W, Machado W, Silva-Filho EV, Patchineelam SR (2011) Anthropogenic source assessment of ²²⁶Ra and ²¹⁰Pb in a sediment core from the Cubatão River estuary (SE Brazil). *J Radioanal Nucl Chem*. doi:10.1007/s10967-010-0813-0
- Neves PA, Ferreira PAL, Bicego MC, Figueira RCL (2014) Radio-analytical assessment of sedimentation rates in Guajará Bay (Amazon Estuary, N Brazil): a study with unsupported ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs modeling. *J Radioanal Nucl Chem*. doi:10.1007/s10967-013-2834-y
- Ravichandran M, Baskaran M, Santschi PH, Bianchi TS (1993) Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, New York

21. Laïssaoui A, Mas JL, Hurtado S, Ziad N, Villa M, Benmansour M (2013) Radionuclide activities and metal concentrations in sediments of the sebou Estuary, NW Morocco, following a flooding event. *Environ Monit Assess*. doi:[10.1007/s10661-012-2922-4](https://doi.org/10.1007/s10661-012-2922-4)
22. UNSCEAR—United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Annex B—Exposures to natural radionuclides sources. Vienna: UNSCEAR. <http://www.unscear.org/docs/reports/annexb.pdf>. Accessed 17 Jun 2014
23. Eisenbud M, Gessel T (1997) Environmental radioactivity: from natural, industrial and military sources, 3rd edn. Academic Press, New York