

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ANA CLAUDIA DE PAIVA

**DISPERSÃO E MOBILIDADE DE RADIONUCLÍDEOS NO AQUÍFERO BEBERIBE,
OLINDA (PE)**

Recife
2019

ANA CLAUDIA DE PAIVA

**DISPERSÃO E MOBILIDADE DE RADIONUCLÍDEOS NO AQUÍFERO BEBERIBE,
OLINDA (PE)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Geociências.

Área de Concentração: Geologia Sedimentar e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto.

Coorientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

P149d Paiva, Ana Claudia de .
Dispersão e mobilidade de radionuclídeos no aquífero Beberibe, Olinda
(PE) / Ana Claudia de Paiva. - 2019.
92 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. João Aduino de Souza Neto.
Coorientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2019.
Inclui Referências e Apêndice.

1. Geociências. 2. Radionuclídeos. 3. Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. 4.
água subterrânea. 5. Olinda. I. Souza Neto, João Aduino de (Orientador).
II. França, Elvis Joacir de (Coorientador). III. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-99

ANA CLAUDIA DE PAIVA

**DISPERSÃO E MOBILIDADE DE RADIONUCLÍDEOS NO AQUÍFERO BEBERIBE,
OLINDA (PE)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como preenchimento dos requisitos para a conclusão do Doutorado em Geociências, na área de concentração Geologia Sedimentar e Ambiental.

Aprovada em: 19/11/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elvis Joacir de França (Coorientador)
Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

Prof. José Geilson Alves Demétrio (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Mário Ferreira de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Germano Melo Júnior (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Wanilson Luiz Silva (Examinador Externo)
Universidade Estadual de Campinas

Aos meus pais Manoel (in memoriam) e Severina e ao meu filho Pedro, pilares da minha vida. Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por todo incentivo e compreensão, além do apoio na dedicação e logística com meu filho quando precisei me dedicar a esta pesquisa.

Ao meu Orientador João Adauto Souza Neto, agradeço pela oportunidade e confiança em mim creditada, e por toda sua atenção e dedicação na orientação desta pesquisa.

Agradeço igualmente a Elvis Joacir, meu coorientador, pelas observações fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa e pelo apoio, inclusive financeiro, dentro do CRCN.

Aos professores da banca, pelas contribuições para o aprimoramento deste trabalho.

À COMPESA, por permitir a viabilidade da Tese, disponibilizando informações e acesso aos poços para coletas das amostras; especialmente aos geólogos Robson Xavier e João Maria pela atenção e gentileza em propiciar a execução das coletas.

À Secretaria de Educação do Estado de Pernambuco, por conceder meu afastamento integral das atividades docentes para dedicação a realização do doutorado.

Ao Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), pela infraestrutura fornecida em todas as etapas de execução das análises laboratoriais.

A professora Maria Helena Bezerra Maia de Hollanda, Diretora do Instituto de Geocronologia da USP, por ter concedido a amostra padrão SRM 987 NIST, necessária para validar as análises da razão isotópica de estrôncio.

Aos colegas do CRCN: Gilberto Arruda agradeço pelo incentivo para iniciar o doutorado, pela parceria em todos os momentos dessa caminhada acadêmica, pelo total apoio nas coletas de águas e nas etapas de preparação de amostras e Crescêncio Andrade, pela colaboração e disponibilidade na operação do ICP-MS e no contador Alfa Beta Total.

Ao Dr. Ebenezer Souza, pelas valiosas informações fornecidas sobre a geologia da área de estudo.

Agradeço a William Alexandre, pelo apoio e disponibilidade para ajudar em etapas fundamentais desta pesquisa.

À Krishnamurti, pelo apoio e atenção na Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Geociências.

E principalmente, agradeço a Deus pela força que tens me dado nesses anos de pesquisa e por colocar essas pessoas em meu caminho.

RESUMO

A porção do Aquífero Beberibe localizado no município de Olinda está inserida na Bacia Sedimentar Paraíba, composta, da base para o topo, pelas formações Beberibe, Itamaracá, Gramame, Maria Farinha e Barreiras. Capeando a Formação Itamaracá, ocorre uma camada de fosforito uranífero, contendo níveis elevados de radionuclídeos (^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{228}Ra). Como os recursos hídricos do Aquífero Beberibe são utilizados para abastecimento público, é plausível a exposição da população a níveis mais elevados desses radionuclídeos naturais. Assim, o objetivo desta pesquisa foi estudar a distribuição de radionuclídeos nas águas de poços do aquífero Beberibe localizados no município de Olinda – PE. Foram quantificados, em amostras de rochas (fosforito e calcários) de um perfil geológico: Ca, Mg, P, Si e ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{228}Ra por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR). Amostras de água subterrânea foram coletadas em 20 poços, operados pela Companhia Pernambucana de Saneamento, e avaliada a presença de radionuclídeos naturais pela combinação das técnicas do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso (alfa total, beta total, ^{226}Ra e ^{228}Ra), de Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) (U e Th naturais) e de Cintilação Líquida de Ultrabaixa Radiação de Fundo (^{222}Rn). Para identificar a origem dos elementos químicos presentes na água dos poços, foi empregada a técnica de razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analisadas por ICP-MS nas amostras de rochas do perfil geológico e nas águas dos poços. Os resultados das amostras de rochas do perfil geológico indicaram a presença de fosforito em subsuperfície, contudo o fosforito uranífero não apresentou distribuição homogênea no perfil, cujas concentrações variaram entre 10,4 a 35,1 Bq.kg⁻¹ para ^{228}Ra ; 16,3 a 486 Bq.kg⁻¹ para ^{226}Ra , 11,1 a 32,8 Bq.kg⁻¹ para ^{232}Th e 163,9 a 820,5 Bq.kg⁻¹ para ^{238}U . As análises da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ apontaram para uma assinatura geoquímica congruente entre as águas dos poços e as camadas de rochas estudadas: calcários (0,70714 a 0,70770), fosforito (0,71155 a 0,73033), e água (0,70104 a 0,73397). Para as concentrações dos radionuclídeos naturais nas águas dos poços, os valores de ^{238}U variaram de 0,36 µg.L⁻¹ a 1,80 µg.L⁻¹, estando abaixo do valor máximo permitido pela Portaria No 2.914 do Ministério da Saúde (30,00 µg.L⁻¹); as concentrações de Th atingiram 0,02 µg.L⁻¹, enquanto os resultados variaram de 0,06 a 0,17 Bq.L⁻¹ para ^{226}Ra e 0,08 a 0,25 Bq.L⁻¹ para ^{228}Ra . Conclui-se que, mesmo as águas apresentando contato com as camadas de rochas, não houve contribuição significativa do fosforito uranífero para a concentração dos radionuclídeos na água dos poços. Fato, ainda, comprovado pelas baixas concentrações de ^{222}Rn , cujos

valores variaram de 2,4 Bq.L⁻¹ a 29 Bq.L⁻¹, muito inferiores aos encontrados em águas de poços de ocorrências uraníferas (média de 184,5 kBq.L⁻¹) na região de Caitité - BA. Finalmente, do ponto de vista da potabilidade radiológica, os valores máximos encontrados de radiação alfa e beta total foram inferiores aos limites permissíveis pela Portaria No 2.914 do Ministério da Saúde de 0,5 Bq.L⁻¹ (alfa total) e 1,0 Bq.L⁻¹ (beta total).

Palavras-chave: radionuclídeos; razão isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr; água subterrânea; Olinda.

ABSTRACT

The portion of Beberibe Aquifer located in Olinda city is inserted into the Paraíba Sedimentary Basin. composed, from the base to the top, by the geological formations Beberibe, Itamaracá, Gramame, Maria Farinha and Barreiras. At the top portion of the Itamaracá Formation, it occurs a layer of uraniferous phosphorite, containing high levels of radionuclides (^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{228}Ra). As the hydric resources of Beberibe Aquifer are used for public supply, it is plausible the population exposure to higher levels of natural radionuclides. Therefore, the objective of this work was to study the radionuclide distribution in the well water from the Beberibe Aquifer located at the Municipality of Olinda – PE. by means of the well water interaction with the phosphorite layer. Were determined in rocks (phosphorite and limestone) from a drill-core, Ca, Mg, P, Si, ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra and ^{228}Ra , Analyses were carried out by Energy Dispersion X-Ray Fluorescence (EDXRF) and by High Resolution Gamma Spectrometry (HRGS). Groundwater samples were collected from 20 wells, operated by the Companhia Pernambucana de Saneamento, and the presence of natural radionuclides in groundwater of Olinda (PE) was evaluated by the combination of Gas Flow Proportional Counter (total alfa, total beta, ^{226}Ra and ^{228}Ra), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (natural U and Th) and Ultra Low Level Background Liquid Scintillation for quantifying ^{222}Rn . For identifying the origin of chemical elements in the groundwater, ICP-MS was applied to quantify the isotopic ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the geologic profile rock and groundwater samples, after chemical digestion. The results of rock samples from the geological profile indicated the presence of phosphorite in ground, however the uraniferous phosphorite did not present homogeneous distribution in the profile, in which concentrations varied from 10.4 to 35.1 Bq.kg⁻¹ for ^{228}Ra ; 16.3 to 486 Bq.kg⁻¹ for ^{226}Ra , 11.1 to 32.8 Bq.kg⁻¹ for ^{232}Th and 163.9 to 820.5 Bq.kg⁻¹ for ^{238}U . The isotopic ratio analysis pointed out for a concise geochemical signature among the groundwater and the rock layers studied: limestones (0.70714 a 0.70770), phosphorite (0.71155 a 0.73033) and groundwater (0.70104 a 0.73397). For the natural radionuclide concentrations in groundwater, the ^{238}U values varied from 0,36 µg.L⁻¹ to 1,80 µg.L⁻¹, being below the allowed maximum value defined by the Ordinance No 2,914 from Health Ministry (30,00 µg.L⁻¹); Th concentrations achieved 0,02 µg.L⁻¹, while the results varied from 0,06 to 0,17 Bq.L⁻¹ for ^{226}Ra and from 0,08 to 0,25 Bq.L⁻¹ for ^{228}Ra . Therefore, even the water presenting interaction with rock layers, there was no significative contribution of the uraniferous phosphorite for the radionuclide concentration in groundwater. This fact indeed proved by the low ^{222}Rn

concentrations, in which values varied from de 2.4 Bq.L⁻¹ to 29 Bq.L⁻¹, much inferior to those found in groundwater from hotspot uranium areas (mean of 184,5 kBq.L⁻¹) in the Caitité- BA. Finally, at the radiological potability point of view, the maximum values found for alfa and beta radioactivity were below the permissible levels from Ordinance No 2,914 from the Health Ministry of 0.5 Bq.L⁻¹ (total alfa) and 1.0 Bq.L⁻¹ (total beta).

Keywords: radionuclides; isotopic ratio; underground water; Olinda.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização do Município de Olinda na Região Metropolitana de Recife	19
Figura 2 - Mapa Localização da Bacia da Paraíba.....	20
Figura 3 - Coluna litoestratigráfica da Sub-Bacia Olinda.....	21
Figura 4 - Fosforito Amostra de afloramento localizado em Paulista (PE)	23
Figura 5 - Séries radioativas do ^{238}U e ^{232}Th	27
Figura 6 - Esquema de funcionamento de um EGAR.....	34
Figura 7 - Esquema de funcionamento de um EDXRF.....	35
Figura 8 - Esquema de funcionamento de um ICP-MS	36
Figura 9 - Esquema de funcionamento de um Espectrômetro de Cintilação Líquida.....	36
Figura 10 - Esquema de um contador proporcional de fluxo gasoso.	37
Figura 11 - Poços do Grupo 1	39
Figura 12 - Poços do grupo 2	40
Figura 13 - Imagem do Poço Controle (Pc1) localizado em área sem ocupação antrópica...41	
Figura 14 - Mapa Geológico simplificado de Olinda com os pontos de amostragem de água subterrânea e rocha.....	43
Figura 15 - Amostra de arenito com nódulos fosfáticos	45
Figura 16 - Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva, modelo EDX – 720, da Shimadzu.....	46
Figura 17 - Sistema de Espectrometria Gama com detector HPGe, modelo GC4018, produzido pela Canberra	47
Figura 18 - Recipientes de polietileno para a quantificação de radionuclídeos nas amostras de rocha	47
Figura 19 - Sistema de filtração das amostras de água em membrana de 0,45 μm	48
Figura 20 - Espectrômetro ICP-MS com discriminador quadrupolar, da marca Perkin Elmer, modelo NexION® 300D	49
Figura 21 - Contador Proporcional de Fluxo Gasoso de Baixa Radiação de Fundo, Modelo S5 – XLB, da Canberra.....	50
Figura 22 - Esquema do procedimento radioquímico para quantificação do ^{226}Ra e ^{228}Ra	51
Figura 23 - Injeção de amostra de água em frasco com solução cintilador para determinação de Rn.....	52

Figura 24 - Espectrômetro de Cintilação Líquida da Marca PerkinElmer, Modelo Quantulus 1220	53
Figura 25 - Contador Proporcional de Fluxo Gasoso, Modelo Tennelec Series 5 da Canberra	54
Figura 26 - Dendograma para variáveis analisadas em rochas.....	62
Figura 27 - Diagrama de Piper das amostras de água subterrânea do Aquífero Beberibe em Olinda, a partir de dados de relatório da COMPESA.....	64
Figura 28 - Concentrações de ^{238}U em águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE).....	67
Figura 29 - Concentrações de atividades de ^{232}Th águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE).....	69
Figura 30 - Concentrações de atividades de ^{226}Ra em águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE).....	70
Figura 31 - Concentrações de atividades de ^{228}Ra em águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE).....	71
Figura 32 - Concentrações de atividades de ^{222}Rn em águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE).....	74
Figura 33 - Gráfico de dispersão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ para as amostras de água.....	79
Figura 34 - Gráfico de dispersão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus Sr , com amostras do Grupo 1.....	80
Figura 35 - Concentrações de atividades alfa beta total e os VMP's.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Elementos químicos encontrados em amostras de fosforito.....	24
Tabela 2 – Concentrações médias de Rb, Sr, Ca e razões $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ nas principais rochas que ocorrem na região estudada.	33
Tabela 3 – Localização dos poços selecionados para a amostragem de água	41
Tabela 4 – Descrição do perfil de rocha estudado no Furo OL-2-PE.....	44
Tabela 5 – Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-312	56
Tabela 6 – Concentrações de atividade dos radionuclídeos em amostras de rochas.....	57
Tabela 7 – Concentrações de atividades de radionuclídeos em estudos de rochas e solo da região fosfática do Nordeste brasileiro.	58
Tabela 8 – Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-Soil-7 analisado por EDXRF (n = 5).	59
Tabela 9 – Composição química das rochas com as concentrações dos elementos químicos na forma de óxido (% em peso).....	60
Tabela 10 – Matriz de correlação de Pearson.....	60
Tabela 11 – Relação das amostras com os resultados dos elementos maiores (mg.L^{-1}) e classificação da água.....	65
Tabela 12 – Concentrações de urânio e tório em águas subterrâneas em várias localidades brasileiras, incluindo as estudadas nesta pesquisa (Olinda, PE).....	69
Tabela 13 – Valores obtidos de referência para a determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em amostras de água do PNI/IRD.	69
Tabela 14 – Concentrações de atividades de rádio 226 e rádio 228 em águas subterrâneas de várias localidades e as regiões brasileiras, incluindo o Aquífero Beberibe (Olinda, PE), estudado.....	72
Tabela 15 – Concentrações de ^{222}Rn para águas subterrâneas brasileiras.....	73
Tabela 16 – Concentrações de estrôncio e da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas subterrâneas estudadas em Olinda (PE).....	76
Tabela 17 – Concentração de Sr e razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em amostras de rochas deste estudo, coletadas no Furo Estratigráfico furo OL-2-PE, do Projeto K-T.	77
Tabela 18 – Concentrações de estrôncio em estudos de águas subterrâneas no Brasil.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	American Public Health Association (Associação Americana de saúde Pública)
APAC	Agência Pernambucana de Águas e Clima
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CONAMA	Conselho Nacional do meio Ambiente
COMPESA	Companhia Pernambucana de Saneamento
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
DGE	Departamento de Geologia
EFRX-ED	Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva
EGAR	Espectrometria Gama de Alta Resolução
GPS	Global Positioning System (Sistema de Posicionamento Global)
HPGe	Detector de Germânio Hiperpuro
IAEA	International Atomic Energy Agency (Agência Internacional de energia Atômica)
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria
LAGESE	Laboratório de Geologia Sedimentar e Ambiental
LAPA	Laboratório de Preparação de Amostras
NIST	National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)
OMS	Organização Mundial de Saúde
PNI	Programa Nacional de Intercomparação
RMR	Região Metropolitana do Recife
SEAMB	Serviço de Análises Ambientais
TITRIPLEX I	Etilenodiaminotetracético
TITRIPLEX III	Ácido etilenodinitrilotetraacético e sal dissódico dihidratado)
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UNESCAR	United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation

(Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação Atômica)

USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
VMP	Valores Máximos Permitidos
WHO	World Health Organization

.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Objetivos.....	18
1.1.1	Objetivo geral	18
1.1.2	Objetivos específicos.....	18
2	ASPECTOS FÍSICOS E GEOLÓGICOS DA ÁREA ESTUDADA.....	19
2.1	Aspectos geológicos da área estudada.....	20
2.1.1	Formação Beberibe	22
2.1.2	Formação Itamaracá.....	22
2.1.3	Fosforito.....	22
2.1.4	Formação Gramame.....	24
2.1.5	Formação Maria Farinha.....	24
2.1.6	Formação Barreiras.....	24
2.2	Aspectos Hidrogeológicos da área estudada.....	25
2.2.1	Aquífero Beberibe.....	25
3	RADIONUCLÍDEOS NATURAIS APLICADOS AO ESTUDO DE CASO.....	27
3.1	Urânio (^{238}U).....	28
3.2	Tório (^{232}Th)	28
3.3	Rádio (^{226}Ra e ^{228}Ra)	29
3.4	Radônio (^{222}Rn)	29
3.5	Valores de referência para radioatividade nas águas.....	30
4	GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO – RAZÃO ISÓTOPICA	
	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ E SUAS APLICAÇÕES AMBIENTAIS	32
5	TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	34
5.1	Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR) com Detector de Germânio	
	Hiperpuro (HPGe)	34
5.2	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF)	35
5.3	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	35
5.4	Espectrometria de Cintilação Líquida de Ultra-Baixa Radiação de Fundo	36
5.5	Contador Proporcional de Fluxo Gasoso.....	37
6	MATERIAL E MÉTODOS	38
6.1	Área de estudo	38

6.2	Coleta e preparação das amostras de rochas para a caracterização geoquímica e radiométrica	43
6.2.1	Caracterização geoquímica da rocha	45
6.2.2	Caracterização radiométrica das amostras de rochas.....	46
6.3	Amostragem de água dos poços para a determinação de radionuclídeos e potabilidade radiológica	48
6.3.1	Determinação de ^{238}U e ^{232}Th por ICP-MS	48
6.3.2	Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra	49
6.4	Amostragem e determinação de ^{222}Rn nas águas do Aquífero Beberibe.....	51
6.5	Potabilidade radiológica: determinação de atividade alfa e beta total	53
6.6	Coleta, preparação e análise de amostras de água e rocha para razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	54
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
7.1	Caracterização radiométrica das rochas	56
7.1.1	Qualidade do procedimento analítico	56
7.1.2	Radionuclídeos naturais nas amostras de rocha.....	57
7.2	Caracterização geoquímica das amostras de rocha estudada	59
7.2.1	Qualidade do procedimento analítico	59
7.2.2	Concentração de Elementos químicos nas amostras de rocha estudada.....	59
7.3	Parâmetros físico-químicos da água medidos in situ na coleta	63
7.4	Radionuclídeos em água subterrânea de Olinda	65
7.4.1	Urânio e Tório naturais em amostras da água subterrânea de Olinda	66
7.4.2	^{226}Ra e ^{228}Ra em amostras da água subterrânea de Olinda	69
7.4.3	^{222}Rn em amostras da água subterrânea de Olinda	73
7.5	Estrôncio e Razão isotópica nas amostras de água e rocha	75
7.6	Potabilidade radiológica: alfa beta total em amostras da água subterrânea de Olinda.....	81
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
	REFERÊNCIAS.....	85
	APÊNDICE A - DADOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DO OLINDA (PE)	91

1 INTRODUÇÃO

O Aquífero Beberibe está inserido na Bacia da Paraíba (SOUZA, 2006), formada por uma sequência de sedimentação clástica e química cretácea a neógena, composta pelas as Formações Beberibe, Itamaracá, Gramame, Maria Farinha e Barreiras (LIMA FILHO & SOUZA, 2001). Capeando a Formação Itamaracá, ocorre uma camada de fosforito, que contém normalmente níveis elevados de radionuclídeos como urânio, tório, rádio e radônio, além de metais traços. A recarga vertical de águas subterrâneas passando por essa camada em direção ao Aquífero Beberibe (Formação Beberibe) é uma fonte potencial de contaminação por radionuclídeos-pais de séries radioativas associados ao fosforito, através da percolação de águas descendentes. A complexidade no sistema hidrogeológico é extrema, pois diversos radioisótopos são formados nas Séries Radioativas do ^{238}U e ^{232}Th , sendo cada um com suas particularidades com relação à mobilidade e dispersão nos aquíferos.

Os recursos deste aquífero são utilizados para abastecimento público do Município de Olinda, localizado na porção norte da Região Metropolitana do Recife, o que pode torná-lo um veículo de exposição da população a essas substâncias. O contato de seres humanos com níveis elevados dos radionuclídeos citados pode gerar patologias graves (AIETA et al., 1987). Dentre eles, o radônio (^{222}Rn) é um dos mais importantes, pois, além de não possuir limites estabelecidos na legislação brasileira (BRASIL, 2011), está correlacionado com a incidência de câncer, como verificado por Allen-Price (1960) na população do oeste de Devon, Inglaterra. A ingestão de águas com altas concentrações de atividades de radônio acarreta o aumento da dose recebida pela população, sendo o tecido das paredes do estômago o mais atingido pela radiação (UNESCAR, 2000).

Um dos principais progenitores do radônio é o rádio, pertencente à Série Radioativa do ^{238}U (^{226}Ra) e do ^{232}Th (^{228}Ra), cujos isótopos de Ra, por serem semelhantes ao Ca, são facilmente absorvidos pelos ossos (IAEA, 2010). A ingestão de ^{226}Ra pelos organismos pode levar a formação de tumores na estrutura óssea (IAEA, 1984), pois o decaimento alfa pode levar a doses elevadas de radiação.

Dada à gravidade dos riscos de contaminação das águas do Aquífero Beberibe por radionuclídeos associados ao fosforito uranífero, e visto a utilização desse aquífero para abastecimento público, torna-se relevante um estudo para caracterizar a mobilidade destes contaminantes radioativos na região, a fim de avaliar suas influências no ambiente e monitorar sua exposição ao homem. A presente pesquisa inova ao planejar avaliar detalhadamente uma área com malha de amostragem mais representativa do aquífero

existente. Ao mesmo tempo, reúne condições estratégicas para tal avaliação por tratar-se de uma área sob influência de uma das maiores concentrações naturais de fosforito uranífero da região, assim como por possuir um elevado índice de densidade populacional, que é o caso do município de Olinda. A aplicação de isótopos de Sr por meio da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas rochas e águas permite o entendimento da origem e migração dos radionuclídeos em águas subterrâneas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Determinar Urânio (^{238}U), Tório (^{232}Th), Rádio (^{226}Ra), Rádio (^{228}Ra) e Radônio (^{222}Rn) nas águas do Aquífero Beberibe no Município de Olinda (PE), a fim de avaliar a concentração dos radionuclídeos quanto aos padrões de potabilidade, utilizando a técnica de razão isotópica do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para traçar a fonte do Sr e Ca, e assim dos radionuclídeos presentes no aquífero e entender os processos de mobilidade e dispersão que esses elementos químicos apresentam na migração da rocha para a água.

1.1.2 Objetivos específicos

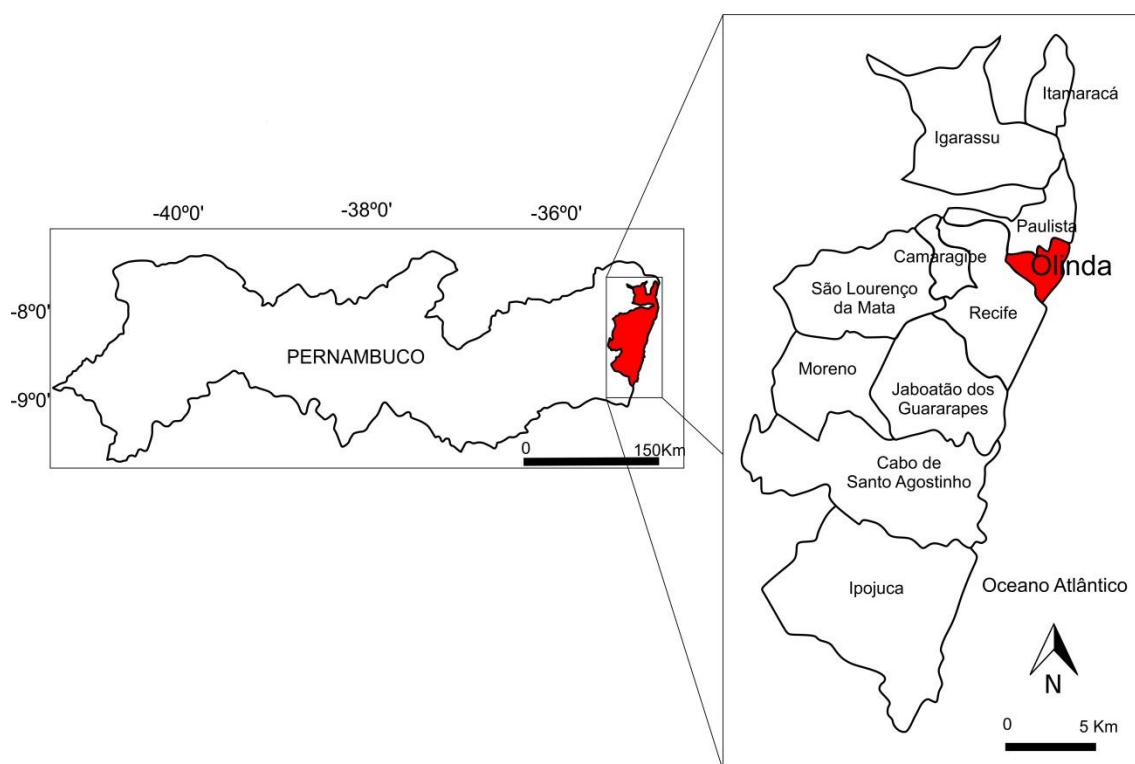
Como objetivos específicos, destacam-se:

- a) Determinar as concentrações de atividade dos radionuclídeos na apatita em amostras representativas obtidas em furos de sondagem existentes para a área, que foram executados pela CPRM;
- b) Determinar a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de água e rocha, visando estabelecer a fonte dos radionuclídeos na água, e avaliar a eficiência do processo de migração dos radionuclídeos no sistema rocha-água na região em estudo;
- c) Quantificar ^{238}U , ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{232}Th nas águas do Aquífero Beberibe (Olinda) para avaliar o enquadramento nos limites estabelecidos nas legislações vigentes para radioatividade em águas de abastecimento público;
- d) Contribuir para o melhor entendimento dos processos de dispersão e migração de radionuclídeos naturais e dos seus produtos de decaimento, todos relevantes para a potabilidade radiológica e saúde humana.

2 ASPECTOS FÍSICOS E GEOLÓGICOS DA ÁREA ESTUDADA

A região estudada do Aquífero Beberibe é referente ao Município de Olinda, localizado na parte norte da Região Metropolitana do Recife (Figura 1) entre as coordenadas Universal Transversa de Mercator-UTM: 288.000 m N a 298.000 m N e 911.2000 m E a 912.0000 m E. Segundo dados do IBGE, abriga uma população em torno de 390 mil habitantes (BRASIL, 2017) e possui uma área de 43,55 km². É a cidade com a maior taxa de densidade demográfica de Pernambuco, isto é, 9.063,58 hab./km². Olinda possui uma área urbanizada de 36,73 km², correspondente a 84,34% do município e 6,82 km² de área rural, o que faz dela uma área tipicamente urbana. Limita-se ao Norte com o município de Paulista, ao Leste com o Oceano Atlântico e a Oeste e ao Sul com o Município de Recife.

Figura 1 – Mapa de localização do Município de Olinda na Região Metropolitana de Recife

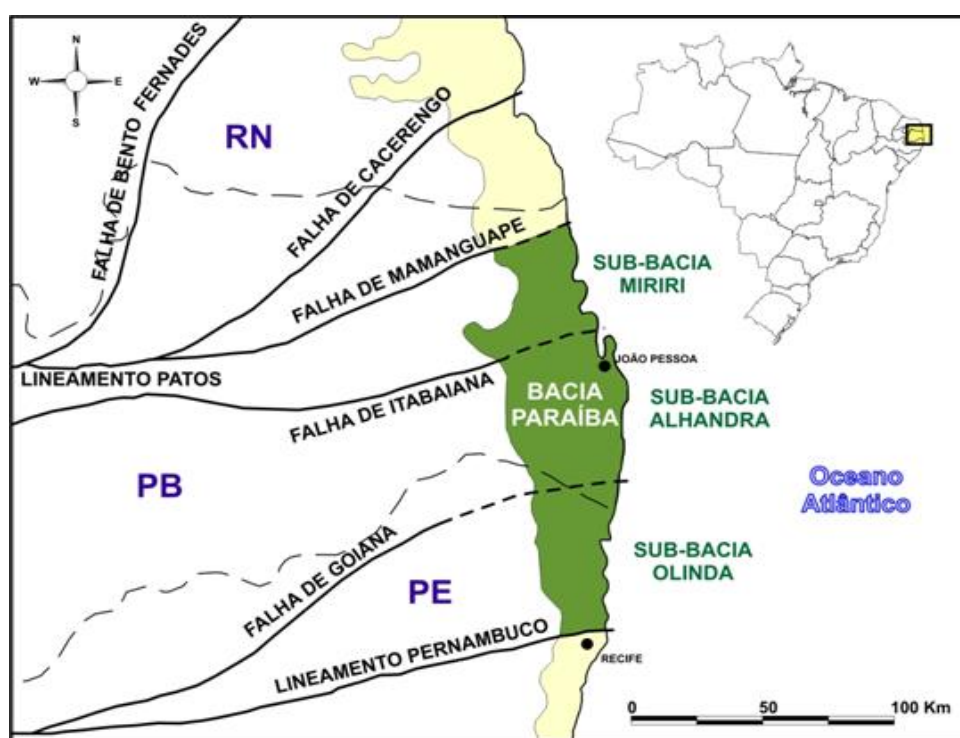


Fonte: Adaptado de FIDEM (2009).

2.1 Aspectos geológicos da área estudada

Olinda situa-se sobre a Bacia da Paraíba (SOUZA,2006), que se localiza na faixa costeira entre o Lineamento Pernambuco, em Recife (PE), e o Alto de Mamanguape, ao norte de João Pessoa (PB) (Figura 2), abrangendo uma área de aproximadamente 5.300 km² em sua porção emersa. É classificada como uma bacia sedimentar de margem continental passiva ou do tipo Atlântica, e está inserida na porção leste da Província Borborema.

Figura 2 – Mapa Localização da Bacia da Paraíba

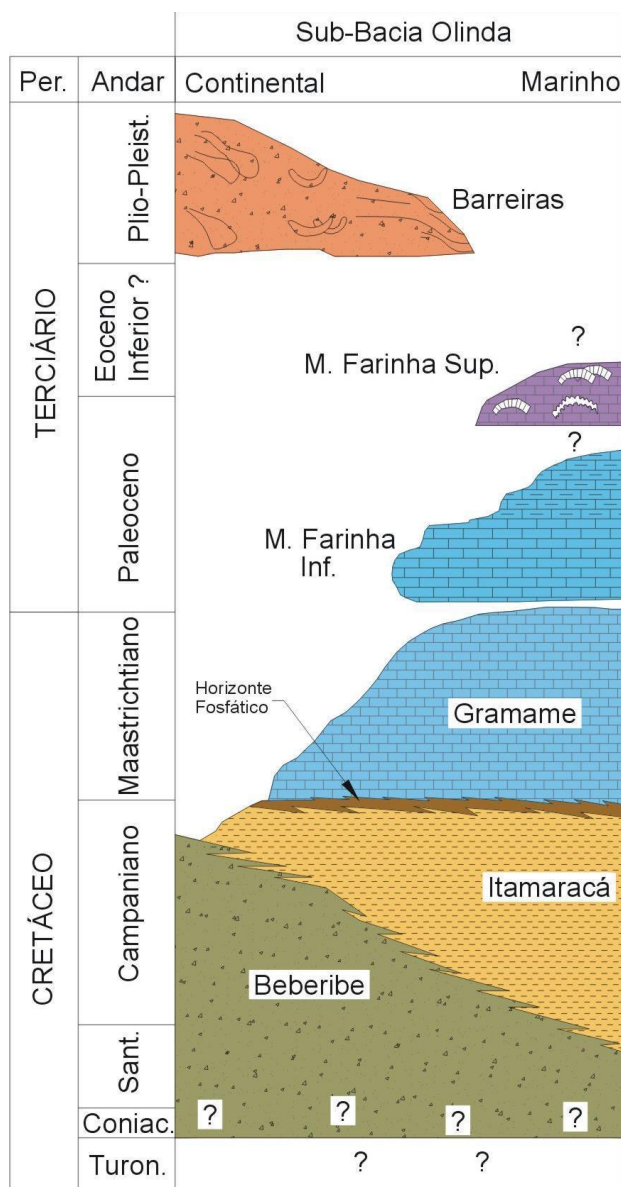


Fonte: Souza (2006).

A Bacia da Paraíba foi dividida em três sub-bacias: Olinda, Alhandra e Miriri (MABESOONE & ALHEIROS, 1988; BARBOSA, 2007). A região estudada encontra-se na Sub-bacia Olinda, segmento sul da Bacia da Paraíba, ainda situada entre o Lineamento de Pernambuco e a Falha de Goiana. A Figura 3 mostra a litoestratigrafia da Sub Bacia-Olinda. Sua sequência sedimentar repousa em discordância sobre o embasamento cristalino, e está representada litoestratigraficamente, por uma Sequência Clástica Inferior (Formações Beberibe e Itamaracá), e Sequência Carbonática (Formações Gramame e Maria Farinha), e uma Sequência Clástica Superior (Formação Barreiras).

Segundo Souza (2006), a bacia da Paraíba é constituída de uma sequência sedimentar predominantemente Cretáceo-Paleocênica, que repousa discordantemente sobre o embasamento cristalino proterozoico. Estratigraficamente, engloba apenas três grandes unidades: Grupo Paraíba, Formação Barreiras e Cobertura Quaternária (SOUZA,1999). O Grupo Paraíba está representado por quatro formações, com idades do Coniciano ao Paleoceno (LIMA FILHO & SOUZA, 2001) (FIGURA 4).

Figura 3 - Coluna litoestratigráfica da Sub-Bacia Olinda



Fonte: Souza (2006).

A seguir, serão descritas sucintamente as unidades geológicas da área de estudo representadas na coluna litoestratigráfica.

2.1.1 Formação Beberibe

Na Sub-Bacia Olinda, a Formação Beberibe ocorre basal e discordante sobre o embasamento cristalino, começando o influxo terrígeno pós-abertura do Atlântico no Coniaciano e indo até o Campaniano (LIMA FILHO et al., 1988). Representada por um depósito fluvial de espessura média de 300 metros (MABESOONE & ALHEIROS, 1988), dominada por fácies de canais entrelaçados (“braided”) de alta energia.

A Sequência Clástica Inferior da Bacia da Paraíba tem início com a deposição de um espesso pacote de arenitos creme amarelados, de granulometria média a grossa, às vezes conglomerática, não fossilíferos, friáveis e mal selecionados. No topo da Formação Beberibe, ocorrem arenitos quartzosos calcíticos, fossilíferos, compactos da Formação Itamaracá (LIMA FILHO & SOUZA, 2001).

2.1.2 Formação Itamaracá

A Formação Itamaracá, com espessura de 200 m, é definida como depósitos de arenitos finos a conglomeráticos, calcíferos, litorâneos a marinho raso, num Trato de Sistema Transgressivo (TST), que contém uma camada fosforítica, fosforitos amarelados, fossilíferos, friáveis e de tamanho fina e grossa, representando uma Superfície de Inundação Máxima, com idade Campaniano-Maastrichtiano inferior (LIMA FILHO & SOUZA, 2001; SOUZA, 2006; MOURA, 2007). A Formação Itamaracá apresenta no topo uma superfície de inundação máxima caracterizada por uma zona rica em fosforito.

2.1.3 Fosforito

A camada referente ao fosforito uranífero (Figura 4) compõe o topo da Formação Itamaracá da Bacia Pernambuco e é subdividida em um horizonte duro, com características de arenito e pobre em fosfato, e outro calcítico com teores de fosfato que chegam a 20%, constituindo-se o minério propriamente dito. Segundo Menor et al. (1977), a zona fosfática nos estados de Pernambuco e Paraíba, é mais ou menos contínua, com espessura variando em no máximo 4 m, com espessura média de 1,2 m.

Figura 4 – Fosforito Amostra de afloramento localizado em Paulista (PE)



Fonte: Souza (2006).

Geralmente, o fosfato encontra-se na forma de apatita (frequentemente como fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, como hidroxifluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$ ou como carbonato-hidroxilapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_3\text{F}$). Ressalta-se que os fosfatos de origem sedimentar apresentam teores significativos de radionuclídeos naturais devido à presença de urânio e seus produtos de decaimento de meia vida longa como ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{210}Po e ^{210}Pb , por exemplo. O fosforito uranífero de Olinda possui em média o teor de 220 mg kg^{-1} de U_3O_8 , enquanto o teor médio de urânio nas rochas da crosta terrestre é aproximadamente 2 mg kg^{-1} (LIMA, 1996). A radiação emitida por esses radionuclídeos possui reconhecida toxicidade para os seres humanos, podendo causar diversas enfermidades, incluindo o câncer (FISHER, 1998).

Cabe-se mencionar que minerais fosfatados capturam eficientemente cátions e, por este motivo, podem conter, naturalmente, elevadas concentrações de metais e outras impurezas (Cd, As, Pb, lantanídeos, U, Th e radionuclídeos naturais de decaimento). Esses contaminantes não apresentam funcionalidade no metabolismo, independentes da concentração em que se encontrem. Tais elementos químicos, além de não possuírem função biológica, são tóxicos a plantas e animais (LAURIA et al., 2007)

Estudos realizados com o fosforito na área deste projeto, encontraram concentrações elevadas de flúor (o mineral predominante nesta rocha é a fluorapatita) e zinco (MENOR et al., 1977) como está demonstrado na Tabela 1, ressaltando-se que estes dois elementos químicos, dependendo de seus teores, podem ser altamente tóxicos.

Tabela 1 - Elementos químicos encontrados em amostras de fosforito

Elementos	Zn	F	Sr	Ni	Co	Cu	Pb	Cd	V
Concentrações (mg.kg⁻¹)	137	3,03×10 ⁴	168	77	7	26	2	4	61

Fonte: Menor et al. (1977).

Sobre os estratos da fase transgressiva ocorrem calcários margosos e margas sem influência de siliciclásticos, bastante fossilíferos, depositados em plataforma rasa, com energia baixa a moderada, e sob ação periódica de tempestades, que correspondem à Formação Gramame, do Maastrichtiano (BARBOSA et al., 2004).

2.1.4 Formação Gramame

De idade maastrichtiana, sobrejacente à Formação Itamaracá, é constituída de um calcário cinza, argiloso, intercalados com finas camadas margosas, bastante fossilífero e dolomitizados na base. As espessuras das camadas, tanto de calcários quanto de margas, variam de centimétricas a decimétricas, mas geralmente as de calcários apresentam-se mais espessas. Apresentam-se, em geral, com acamamento plano-paralelo com suave inclinação para leste (DUARTE & KRAUSS, 1978). No topo, ocorrem calcários dolomíticos, argilas calcáreas e margas muito fossilíferos da Formação Maria Farinha.

2.1.5 Formação Maria Farinha

A Formação Maria Farinha está sobreposta diretamente sobre a Formação Gramame, com uma espessura máxima de 35 m. Esta formação geológica constitui a continuação da chamada sequência calcária superior do Grupo Paraíba. De idade paleocena, é constituída por calcários detríticos, puros, intercalados com calcários margoso e níveis argilosos bastante fossilíferos, de tamanho fino de coloração cinza a amarelada. No topo da Formação Maria Farinha encontra-se a Formação Barreiras. (BARBOSA et al., 2004).

2.1.6 Formação Barreiras

A Formação Barreiras recobre toda a sequência sedimentar do Grupo Paraíba. Posicionada no Plioceno, esta unidade é constituída por rochas sedimentares do tipo arenitos e argilitos, contendo partículas mal selecionadas e com cores variadas. Cobrindo

discordantemente as unidades do Grupo Paraíba, ocorre a Formação Barreiras, –de idade pliocênica (4,8 - 1,6 m. a.), consistindo de depósitos arenosos de fácies fluvial entrelaçada, de alta energia, recobertos por uma sequência de camadas alternadas de sedimentos arenosos e argilosos pouco consolidados, com matriz argilosa, geradas por enxurradas sucessivas (fluxo de detritos). A coloração é variada, ora avermelhada, amarelada, branca ou púrpura, devido ao intemperismo. A unidade é referida como afossilífera, apresentando espessuras não excedendo a dez metros, e ocorrendo geralmente localizada nos topos dos morros ou tabuleiros. (MABESOONE & ALHEIROS, 1988)

2.2 Aspectos Hidrogeológicos da área estudada

O município de Olinda está inserido na bacia hidrográfica do Rio Beberibe, que abrange uma área de 18,32 km², representando 44,87% do território municipal e na bacia do Rio Paratibe, que abrange uma área de 24,51 km², ou seja, 55,13% do município. Os principais afluentes do Rio Beberibe em Olinda são: Canal Lava Tripa, Canal Azeitona, Canal da Malária, Lagoas do Jardim Brasil, Lagoa de Santa Tereza e a Lagoa de Pulsação. Os principais afluentes do rio Paratibe em Olinda são: Riacho da Mirueira, Riacho Fragoso (Piaba de Ouro), Riacho de Ouro Preto, Canal dos Bultrins, Canal Bultrins Fragoso, Canal das Tintas e Lagoa do Fragoso.

2.2.1 Aquífero Beberibe

O Aquífero Beberibe é o principal manancial hídrico subterrâneo da Região Metropolitana do Recife (RMR), em termos de capacidade de vazão de exploração e características hidroquímicas da água, e vem sendo explotado para as mais diversas finalidades de uso, principalmente para suprir a demanda do abastecimento d'água dessa região. Esse aquífero é caracterizado estratigraficamente pelas formações Beberibe e ocorre em toda Bacia da Paraíba. Possui cerca de 140 km de extensão regional, abrangendo de forma contínua, desde os limites de Olinda-recife em PE até o vale do rio Mamanguape na Paraíba, por uma faixa litorânea com aproximadamente 20 km de largura.

É formado por duas unidades, uma superior, carbonática e uma inferior, não carbonática. A primeira é denominada de Formação Itamaracá e a segunda Formação Beberibe (SOUZA & LIMA FILHO, 2005). O Aquífero Beberibe é constituído pelos arenitos da Formação Beberibe, repousando sobre o embasamento cristalino e em grande parte

recoberto pelo Aquífero Barreiras. Em pequenas faixas, o aquífero é recoberto por sedimentos quaternários (aluviões) e em outras aflora.

O coeficiente de armazenamento é de $5,20 \times 10^{-4}$, enquanto a condutividade hidráulica média é de $8,85 \times 10^{-6}$ m/s. O valor médio da transmissividade é $1,77 \times 10^{-3}$ m²/s, variando entre $8,8 \times 10^{-3}$ m²/s e $8,9 \times 10^{-5}$ m²/s (DEMÉTRIO et al., 2013).

O Aquífero Beberibe apresenta espessura média de 180 m, podendo atingir mais de 320 m. Há um aumento de espessura nos sentidos de sul para norte e de oeste para leste. Nas zonas mais espessas, o aquífero é representado tanto pela fácies carbonática do topo da sequência sedimentar, como pela fácies continental quartzosa, sem cimentação calcífera, enquanto nas zonas mais delgadas, ocorre apenas à fácies não carbonática.

O Aquífero Beberibe pode ser classificado em:

- a) Freático (livre) – corresponde a área de afloramento da Formação Beberibe;
- b) Semi-confinado – corresponde a área onde o aquífero se encontra sob as rochas sedimentares da Formação Itamaracá e/ou as rochas sedimentares areno-argilosas da Formação Barreiras;
- c) Confinado – corresponde a área onde o aquífero encontra-se sob a sequência carbonática (Gramame/Maria Farinha).

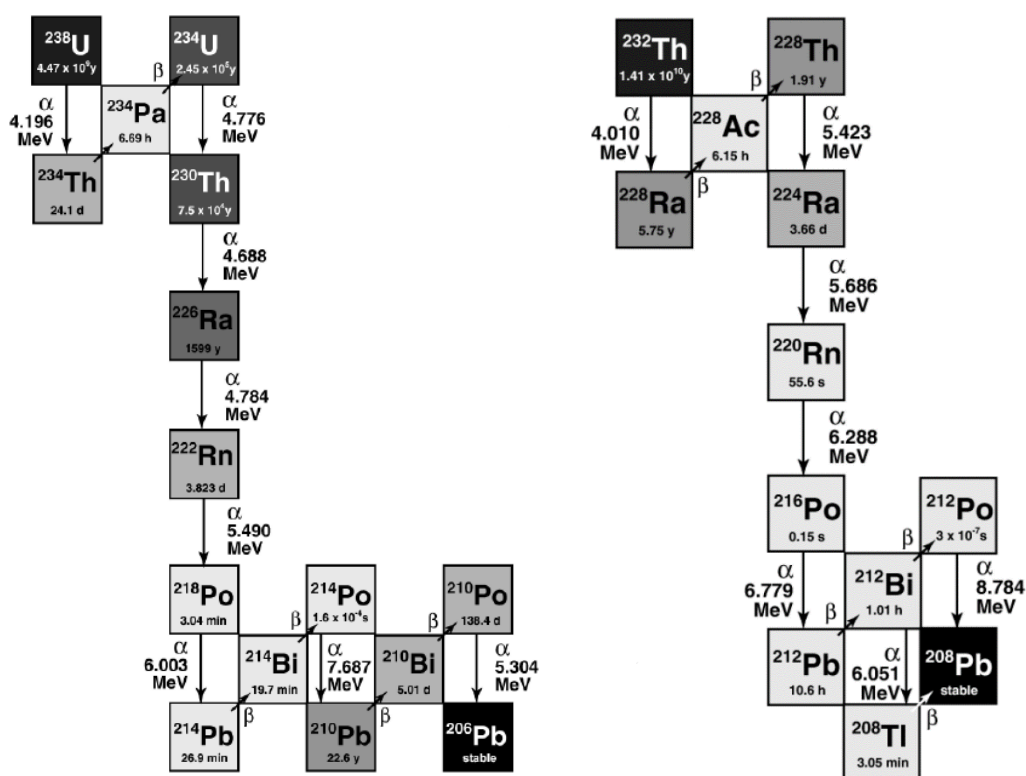
Na área de Olinda, o Aquífero ocorre recoberto com alternância ora pela Formação Barreiras ora pelos calcários da Formação Gramame. A área de recarga desse sistema aquífero ocorre, principalmente, por infiltração da precipitação pluviométrica, na área de afloramentos das rochas hospedeiras do aquífero. Algumas dessas áreas são bastantes vulneráveis à poluição devido a instalações de indústrias, loteamentos não regularizados, grandes plantações de cana de açúcar, deposições de resíduos sólidos, entre outros potenciais contaminantes (CPRH, 2005).

Além desses riscos antropogênicos, o Aquífero Beberibe está vulnerável com relação ao risco de contaminação por radionuclídeos naturais (^{238}U , ^{232}Th e seus descendentes: ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn), naturalmente presentes em rochas (como o fosforito) que compõem este Aquífero.

3 RADIONUCLÍDEOS NATURAIS APLICADOS AO ESTUDO DE CASO

Os radionuclídeos que estão presentes desde a formação da terra e são parte da geologia terrestre são denominados primordiais; possuem tempo de meia-vida na ordem de 10^9 anos, formando as séries radioativas naturais, são eles: ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . As séries radioativas do Urânio (^{238}U) e do Tório (^{232}Th) representam a maior parte da radioatividade encontrada na crosta terrestre (Figura 5). Ressalta-se que ^{232}Th e ^{238}U são precursores de séries radioativas naturais, nas quais há diversos radionuclídeos emissores alfa e beta com alguns isótopos com longas meias-vidas (BOURDON et al., 2003).

Figura 5 - Séries radioativas do ^{238}U e ^{232}Th



Fonte: Bourdon et al. (2003)

Do ponto de vista de proteção radiológica, a série do ^{238}U (Figura 5) é a mais importante entre as séries naturais, pois é formada por 15 radionuclídeos, dos quais oito são emissores alfa, destacando-se ^{226}Ra e ^{222}Rn . Em seguida, tem-se a série do ^{232}Th (Figura 5) é composta por 12 radionuclídeos-filhos, dentre os quais, destaca-se o ^{228}Ra . Os radionuclídeos citados destas duas séries estão detalhados a seguir:

3.1 Urânio (^{238}U)

O urânio é o elemento químico de ocorrência natural de maior massa atômica, possuindo dois isótopos primários, o ^{238}U com maior abundância (99,3%) e o ^{235}U (abundância de 0,7%). Pode ser encontrado no ar, em solos e rochas, nas águas superficial e subterrânea em condição de equilíbrio químico dinâmico nos sistemas fechados, com razões isotópicas distintas (BONOTO, 2003).

Os radionuclídeos dessa série são liberados para atmosfera, solo e água por meio do intemperismo das rochas na crosta terrestre. O seu transporte das rochas e sedimentos para a água e mobilidade dependem principalmente do potencial de oxi-redução, pH, agentes complexantes e materiais adsorventes presentes na água (CAMARGO, 1994).

O urânio apresenta considerável toxicidade, devido a sua elevada solubilidade, quando presente na água é mais facilmente incorporado nos seres humanos (SÁNCHEZ et al., 1999). Uma vez na corrente sanguínea, os compostos de urânio são rapidamente distribuídos pelo organismo. O acúmulo de urânio é mais importante no osso, seguido do rim e, posteriormente, ao fígado. ^{238}U é o radionuclídeo-pai da série com meia vida de 4,5 bilhões de anos, sendo um emissor alfa. Assim, o urânio oferece riscos radiobiológicos e químicos à saúde que podem desencadear doenças degenerativas graves (UNSCEAR, 2000).

A partícula alfa é de curto alcance, ficando o homem mais exposto a este tipo de radiação por ser fácil de inalar ou ingerir, pois a via de exposição, principalmente do urânio que é solúvel, se dá pelos alimentos ou pela água (CAMARGO, 1994).

3.2 Tório (^{232}Th)

O tório ocorre nas rochas crustais em concentrações cerca de quatro vezes mais elevadas que o urânio (BONOTO, 2003). Possui apenas um isótopo primordial, o ^{232}Th , que é encontrado em areia monazítica (principalmente nos minerais monazita (YPO_4), xenotímio (YPO_4) e zircão (ZrSiO_4)), rochas (principalmente granitos). O ^{232}Th é liberado para atmosfera, solo e água pelo intemperismo das rochas, contudo a baixa solubilidade do tório na água faz com que fique retido preferencialmente na fase sólida. (CAMARGO, 1994). Por outro lado, sua migração é facilitada quando complexos inorgânicos ou orgânicos são formados (BONOTO, 2003).

Do ponto de vista radiobiológico, a absorção do tório pelo trato digestivo é muito menor quando comparada ao urânio. A maior parte do tório absorvido é distribuída para todo

o tecido ósseo com consequente possibilidade de ocorrência de câncer ósseo. O restante do tório absorvido acumula-se no fígado e nos demais tecidos, e o que não for absorvido é diretamente excretado pelos rins (WHO, 2018).

3.3 Rádio (^{226}Ra e ^{228}Ra)

Rádio é um elemento químico alcalino terroso, sua reatividade química é relativamente simples, controlada por processos de co-precipitação e adsorção superficial. Diferente do urânio e tório, o rádio é solúvel, podendo facilmente ocorrer lixiviação nos solos e formar compostos que podem ser absorvidos por plantas e animais (BONOTO, 2004).

Os principais isótopos de rádio, ^{226}Ra e ^{228}Ra , são originados nas séries radioativas naturais do ^{238}U e do ^{232}Th . O ^{226}Ra é um emissor alfa de meia-vida, relativamente longa (1602 anos), enquanto O ^{228}Ra é um emissor beta, meia-vida 5,75 anos (LAURIA et al., 2007).

O ^{226}Ra tem grande importância do ponto de vista da proteção radiológica devido a uma combinação da sua longa meia-vida e seus efeitos radiológicos, por razão à sua perigosa natureza com respeito à exposição interna (LAWRIE et al., 2000).

O ^{226}Ra pode ser acumulado no organismo, principalmente através da ingestão de alimentos e água. Quando ingerido seu comportamento metabólico é similar ao cálcio, o consumo de água contendo rádio pode provocar o acúmulo nos ossos, uma vez incorporado aos tecidos ósseos, pode desintegrar-se, liberando partículas alfas, as quais ao interagir com as células podem desencadear processos carcinogênicos (BONOTO, 2003).

3.4 Radônio (^{222}Rn)

O Radônio é um gás nobre, por isso não forma compostos químicos. É produzido nas séries radioativas a partir dos decaimentos de ^{226}Ra e ^{224}Ra para formar os isótopos ^{222}Rn e ^{220}Rn , por exemplo. Todavia, ^{222}Rn apresenta meia-vida mais longa de 3,8 dias, que possibilita percorrer maiores distâncias a partir de sua origem, sendo, por isso, o mais estudado demais quando se considera a radioatividade nas águas.

Após produção nas matrizes geológicas, a migração de ^{222}Rn ocorre principalmente por difusão através dos poros das rochas e dos solos, falhas e fissuras, bem como por dissolução nas águas subterrâneas e superficiais. Verifica-se sua incorporação na fase líquida quando a água percola através da fase sólida portadora de ^{226}Ra , com ou sem a presença de

^{238}U , e também quando a fase líquida localiza-se numa distância correspondente à do alcance de difusão do gás emanado.

As águas subterrâneas apresentam, naturalmente, teores mais elevados de radionuclídeos, principalmente ^{222}Rn , do que as águas de superfície. A distribuição deste radionuclídeo nas águas subterrâneas depende de vários fatores como as características geoquímicas do aquífero, a presença de urânio e tório nas rochas e a mobilidade dos radioisótopos (GRAVES, 1990). A monitoração de radionuclídeos no ambiente, principalmente na água, se faz necessário para garantir que estejam dentro dos padrões de qualidade aceitáveis e não possam causar danos ao ser humano.

3.5 Valores de referência para radioatividade nas águas

O objetivo do estabelecimento de valores de referência para radioatividade nas águas para consumo humano é fornecer critérios para avaliação da segurança da água potável, levando em consideração a concentração de atividade dos radionuclídeos presentes. Os valores indicativos de radioatividade em água potável recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (WHO, 2008) foram baseados sobre os riscos da exposição e as consequências para a saúde. Segundo a OMS (WHO, 2008), o processo para determinar individualmente as espécies radioativas e suas respectivas concentrações não se justifica, por ser um processo oneroso e sua detecção ser muito complicada para as baixas concentrações de atividade normalmente esperadas. Bequerel – Bq é a unidade de medida de radiação que corresponde a uma desintegração de isótopo por segundo. Dessa forma, primeiramente são determinadas as concentrações de atividade de alfa total e beta total, na qual o Valor Máximo Permitido (VMP) para alfa total é $0,5 \text{ Bq.L}^{-1}$ e, para beta total, $1,0 \text{ Bq.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). Caso os valores determinados nas amostras estejam acima dos VMP's, torna-se necessário a determinação das atividades dos radionuclídeos de meia-vida longa que são ^{226}Ra (emissor alfa) e ^{228}Ra (emissor beta), não podendo ultrapassar os valores de $1,0 \text{ Bq.L}^{-1}$ para ^{226}Ra e $0,1 \text{ Bq.L}^{-1}$ para ^{228}Ra (WHO, 2008).

No Brasil, a portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 estabeleceu a potabilidade da água do ponto de vista radiológico, os limites para alfa total de $0,5 \text{ Bq.L}^{-1}$ e para beta total de $1,0 \text{ Bq.L}^{-1}$. Para a concentração de urânio, o valor máximo definido é $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ em águas para consumo (WHO, 2008; BRASIL, 2011). A Resolução 396/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, recomenda um valor de $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ como aceitável para

urânio em águas subterrâneas (CONAMA, 2008) e $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ para águas doces (CONAMA, 2005).

Para facilitar o entendimento da mobilidade e origem dos radionuclídeos naturais na água de um aquífero, é necessário utilizar outros isótopos, principalmente estáveis como aqueles de Sr, por exemplo. O comportamento químico similar ao Ca facilita o emprego da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para traçar esse macronutriente, que, até certo ponto, podem estar correlacionados com os isótopos de rádio, pois todos são pertencentes à mesma família química (CLARK & FRITZ, 1997).

4 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO – RAZÃO ISOTÓPICA 87SR/86SR E SUAS APLICAÇÕES AMBIENTAIS

O estrôncio (Sr) é um elemento químico do grupo dos metais alcalinos terrosos que apresenta quatro isótopos ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr , sendo ^{88}Sr o isótopo mais abundante (82,53%) e ^{84}Sr , o menos abundante (0,56%). Destes isótopos, apenas o ^{87}Sr é radiogênico e é gerado pelo decaimento radioativo do ^{87}Rb pela emissão de uma partícula β . Por outro lado, o estrôncio encontrado na natureza é a soma do Sr presente na formação da Terra com o ^{87}Sr originado do decaimento de ^{87}Rb ao longo do tempo geológico. Assim, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varia com o tempo e em função da razão Rb/Sr do material (CLARK & FRITZ, 1997). A composição isotópica de estrôncio na rocha depende da quantidade e da idade de rubídio presente no meio (FAURE, 1986). Quanto mais antiga é a rocha, maior a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ou seja, mais radiogênica o material geológico é.

Por ser um metal alcalino, o Sr substitui com facilidade o cálcio em alguns minerais como plagioclásio, apatita e calcita (FAURE, 1986). Dessa forma, considera-se que junto com o cálcio, o estrôncio participa nas reações entre água e rocha do aquífero investigado (contém apatita e calcita).

A concentração do estrôncio em águas naturais é variável. Nos oceanos apresenta uma concentração média de 7,7 mg/L (FAURE 1986). Em águas subterrâneas, a concentração de Sr varia entre 6 e 980 $\mu\text{g/L}$ (BULLEN *et al.* 1996). Em águas pluviais as concentrações variam de 96 a 874 $\mu\text{g/L}$ (BANNER, 2004).

A razão isotópica do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas naturais também é variável e depende da idade e da razão Rb/Sr das rochas que essas águas percolam, assim como da solubilidade dos minerais que interagem com a água durante seu percurso (FAURE 1986). Na água do mar atual a razão isotópica do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é 0,7092 (BANNER, 2004),

A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vem sendo utilizada como uma eficiente ferramenta para avaliar as mudanças ambientais que envolvem o ciclo hidrológico do Sr (CLARK & FRITZ, 1997; FAURE, 1986).

Muitos estudos têm utilizado a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para determinação de fontes antropogênicas e misturas de águas naturais, avaliação dos efeitos da agricultura nas águas subterrâneas e superficiais, determinação do grau de interação rocha-água e identificação águas superficiais e subterrâneas afetadas por drenagem ácidas de minas, além de obter a idade de carbonatos marinhos.

Négrel *et al.* (2004), utilizaram isótopos de estrôncio para rastrear a origem de águas subterrâneas na França. Banner *et al.* (2004) identificaram a variação da razão isotópica de Sr em águas subterrâneas com uma mistura da composição isotópica do Sr da água de recarga com a composição isotópica da rocha que a água percola, sendo similar à variação de águas superficiais. Collerson *et al.* (1988) encontraram em águas subterrâneas da Austrália valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando entre 0,70446 e 0,71176. Interpretadas como resultado de curto tempo de residência crustal.

Em estudos realizados no Brasil, Frischkorn, *et al.* (2002) Usaram a razão isotópica de estrôncio para investigar a origem da água no lençol de Fortaleza, Bordalo *et al.* (2007) determinaram a composição isotópica de estrôncio em águas naturais na zona costeira na região Bragantina-PA, encontrando valores entre 0,71027 a 0,71364 indicando maior contribuição de Sr radiogênico compatível com o ambiente continental. Queiroz *et al.* (2009), mostraram que as águas do Rio Madeira e seus tributários são mais radiogênicas que a do Rio Solimões e Amazonas, a partir das razões encontradas isotópicas encontraram 0,7192 a 0,7233 e 0,7087 e 0,7144, respectivamente. Crespi (2013), utilizou isótopos de estrôncio como traçadores de anomalias hidrogeoquímicas de bário no sistema Aquífero Bauru-SP.

A razão $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ em minerais, é resultado da razão no momento da formação da rocha, e da idade do mineral. Os valores das concentrações médias de Rb, Sr, Ca e nas principais rochas potencialmente fontes e os valores da razão isotópica em diferentes tipos de rochas são mostrados na Tabela 2, respectivamente.

Tabela 2 - Concentrações médias de Rb, Sr, Ca e razões $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ nas principais rochas que ocorrem na região estudada

Tipo de Rocha	Rb (mg/kg ⁻¹)	Ca (mg/kg ⁻¹)	Sr (mg/kg ⁻¹)	($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)
Basalto	30	465	76,000	0,70855
Granito alto Ca	110	440	25,300	0,71013
Folhelho	140	300	22,100	0,71198
Arenito	60	20	39,100	0,73356
Carbonato	30	610	302,300	0,70842

Fonte: Turekian & Wedepohl (1961).

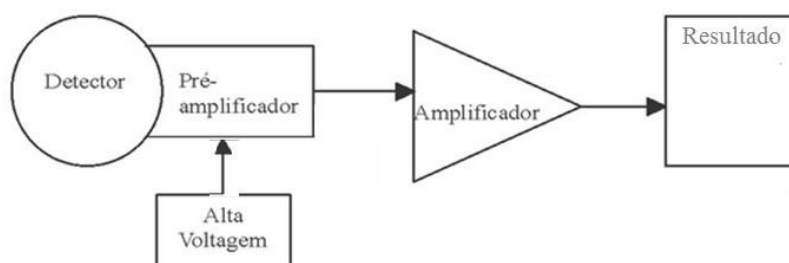
5 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Os aspectos fundamentais das técnicas analíticas empregadas para a determinação de radionuclídeos e elementos químicos estáveis em amostras de água e rocha neste trabalho são detalhadas abaixo.

5.1 Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR) com Detector de Germânio Hiperpuro (HPGe)

A Espectrometria Gama é uma técnica analítica nuclear utilizada para a quantificação de radionuclídeos naturais emissores gama que, no caso dos radionuclídeos naturais, deve ser realizada em equilíbrio secular. Apresenta a vantagem de ser uma técnica de análise rápida, multielementar e não destrutiva (KNOLL, 2010). Os detectores de HPGe (*High Purity Germanium*) são semicondutores de diodo, com uma região intrínseca sensível à radiação ionizante, mais especificamente aos raios X e raios gama. Um campo elétrico se forma por toda região intrínseca devido a uma polarização reversa em baixas temperaturas. No momento em que os fótons interagem com o cristal do detector, são produzidas partículas carregadas que, em sequência, são removidas pelo campo elétrico. Estas partículas são convertidas em pulsos de tensão por um amplificador. A atividade dos radionuclídeos presentes na amostra é proporcional à taxa de contagem dos raios gama emitidos. Na Figura 6, pode-se visualizar o esquema de funcionamento deste equipamento.

Figura 6 – Esquema de funcionamento de um EGAR

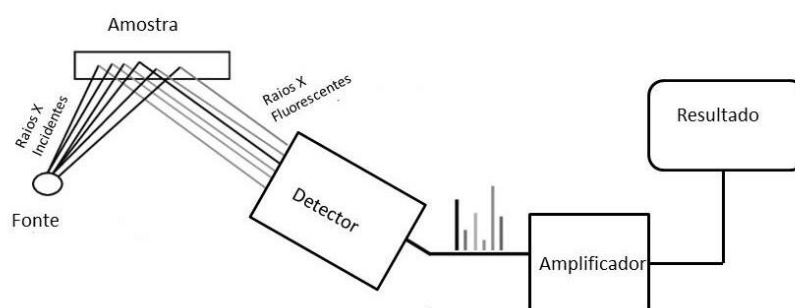


Fonte: A Autora (2019).

5.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF)

É uma técnica analítica baseada na identificação e medição das intensidades (quantidade de raios X) que são emitidos pelos átomos dos elementos químicos contidos em uma amostra, detectados por unidade de tempo. É constituído por uma fonte geradora de raios X, que excitam os elétrons da amostra, os quais geram raios X característicos com energias específicas de cada elemento químico. Um detector identifica e separa os diferentes feixes de raios X (Figura 7). A energia característica dessa radiação permite a identificação do elemento químico de origem e a intensidade é proporcional à concentração (SKOOG, 2002) a partir de curvas analíticas pré-estabelecidas (FERNANDEZ et al., 2017).

Figura 7 – Esquema de funcionamento de um EDXRF



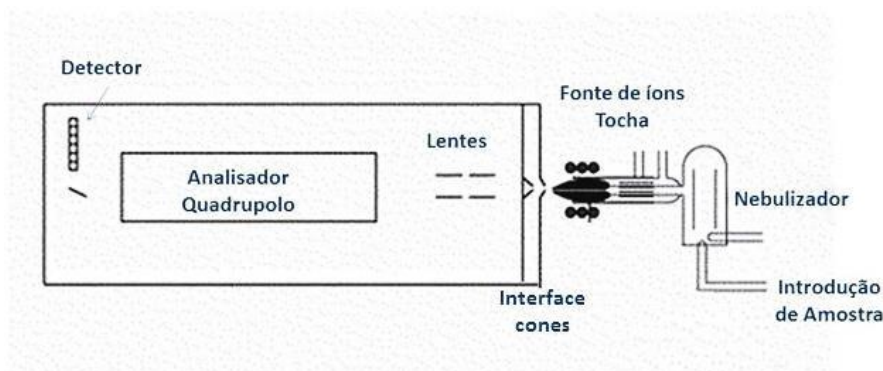
Fonte: A Autora (2019).

5.3 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

É uma técnica de análise multielementar sequencial rápida, de elevada sensibilidade, que permite a identificação de elementos químicos por meio do espectro de massas. É capaz de quantificar isótopos na faixa $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$. A amostra líquida é injetada na forma de aerossol na fonte de plasma induzido com a temperatura do gás está em torno de 8.000 K. Nesta temperatura, a maioria dos elementos químicos é ionizada, cujos íons positivos gerados no plasma são transportados ao espectrômetro de massa sob a ação de campos eletromagnéticos que modificam a sua trajetória. No espectrômetro, esses íons são separados de acordo com sua massa atômica por um quadropolo, emitindo sinais para um detector, o qual é responsável pela contagem e armazenamento dos sinais emitidos pelo espectrômetro a partir da geração de espectro que representa qualitativamente a amostra. A amplitude dos picos gerados no

espectro é diretamente proporcional à concentração dos elementos químicos a serem investigados (HOLLER et al, 2009), conforme indica o esquema na Figura 8.

Figura 8 – Esquema de funcionamento de um ICP-MS

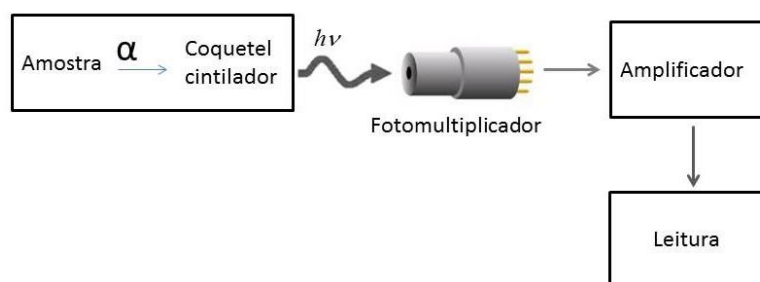


Fonte: Modificado de Holler et al. (2009)

5.4 Espectrometria de Cintilação Líquida de Ultra-Baixa Radiação de Fundo

A técnica de Cintilação Líquida é baseada na propriedade que certas substâncias têm de produzir cintilação resultante da interação com a radiação ionizante. Essas substâncias são denominadas soluções cintiladoras. A radiação ionizante, quando interage com estas substâncias, acarreta a excitação dos elétrons dos átomos. Estes elétrons naturalmente tendem a retornar para sua posição original, emitindo o excedente de energia adquirido, na forma de luz. Este processo de emissão de luz é denominado cintilação ou luminescência. A luz é encaminhada para dentro de um tubo fotomultiplicador para a geração de pulsos elétricos que é amplificada e enviada para o sistema de leitura (KNOL, 2010). A Figura 9 mostra o esquema de funcionamento de um cintilador líquido.

Figura 9 – Esquema de funcionamento de um Espectrômetro de Cintilação Líquida.

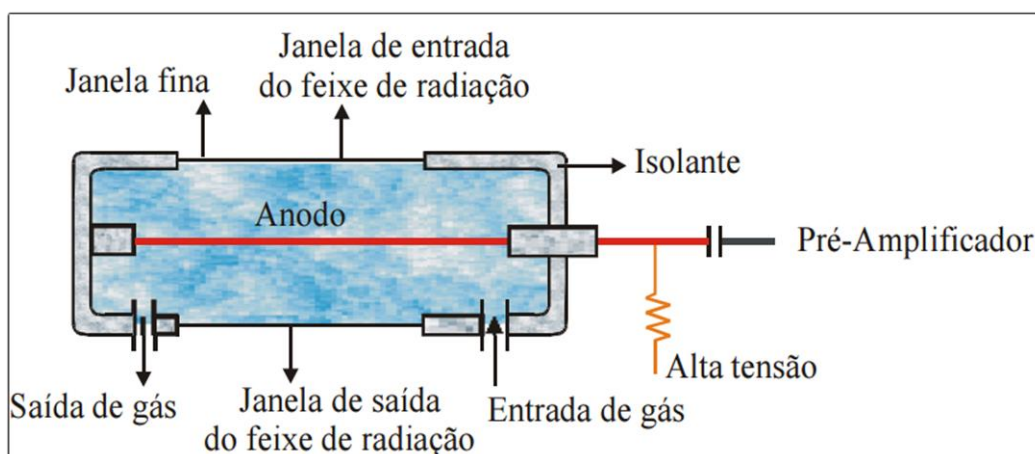


Fonte: A Autora (2019).

5.5 Contador Proporcional de Fluxo Gasoso

O contador proporcional de fluxo gasoso constitui-se em detector de radiação que se baseia na multiplicação de íons gerados pela radiação ao incidir em um gás inerte. São compostos por um cilindro metálico, com um ânodo axial, repleto de gás, ou de uma mistura de gases inertes e um eletrodo central isolado das paredes. Uma tensão é aplicada entre o eletrodo central e as paredes do cilindro. Quando partículas alfa ou beta interagem com o gás do detector, provocam ionização de suas moléculas, que por sua vez, adquirem energia suficiente para ionizar mais moléculas do gás, originando, assim, a multiplicação de íons (Figura 10). O sinal gerado pela contagem dos íons multiplicados, em um intervalo de tempo específico, é linearmente proporcional à radiação incidente (KNOLL, 2010).

Figura 10 – Esquema de um contador proporcional de fluxo gasoso.



Fonte: Tauhata et al. (2003).

6 MATERIAL E MÉTODOS

6.1 Área de estudo

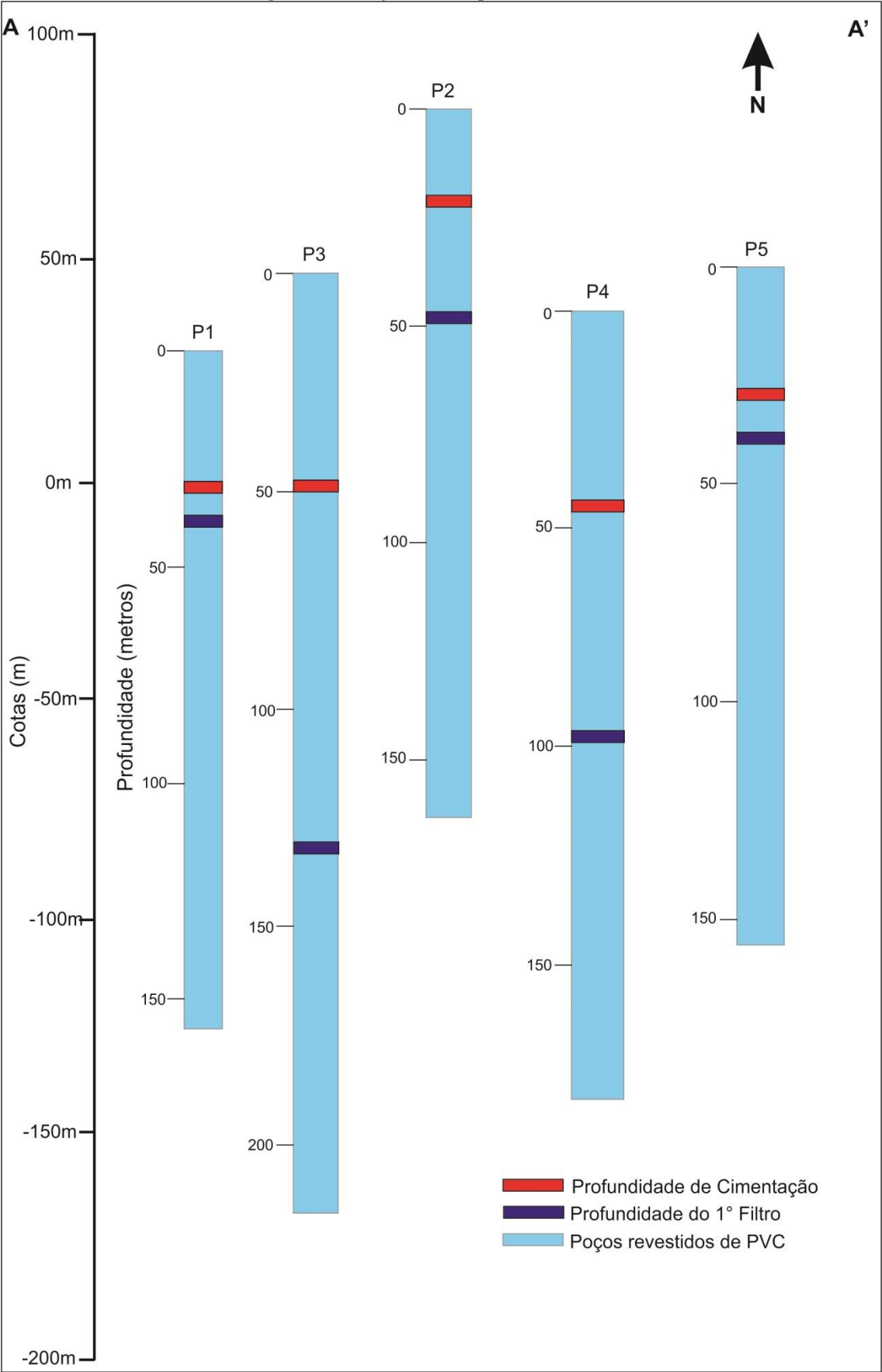
Para execução dos trabalhos, inicialmente foi realizado um estudo no banco de dados fornecido pela COMPESA (Companhia Pernambucana de Saneamento), com informações diversas sobre os poços de exploração de água subterrânea utilizados para abastecimento público no Município de Olinda. De posse destes dados, foi feita uma triagem utilizando como critérios a distribuição espacial, a profundidade do filtro com relação ao horizonte subsuperficial que provavelmente contém o fosforito uranífero (alvo das anomalias de radionuclídeos) e o tipo de revestimento dos poços (aço ou plástico; usando os com plástico para evitar contaminações do material do revestimento na água).

Dos poços selecionados quanto à distribuição espacial, foram observados aqueles cujas descrições litográficas dos relatórios dos poços, indicassem a camada que contém o fosforito uranífero. E outros localizados em áreas, em que de acordo com a descrição litográfica não ocorreria o fosforito uranífero.

Assim, os poços tubulares da COMPESA existentes na área de interesse da presente pesquisa, explotando água subterrânea essencialmente da Formação Beberibe (Aquífero Beberibe), foram divididos em dois agrupamentos principais:

- Grupo 1 (P1-P6): Poços que não atravessam a camada de fosforito. Poços do tipo tubular profundo com profundidade variando de 75 a 160 m, totalmente revestidos com material de PVC do tipo geomecânico reforçado (tubos e filtros) no diâmetro nominal de 8". Estes poços estão preferencialmente situados mais para o interior do continente, conseqüentemente mais para a parte externa da Bacia Paraíba (Figura 11).

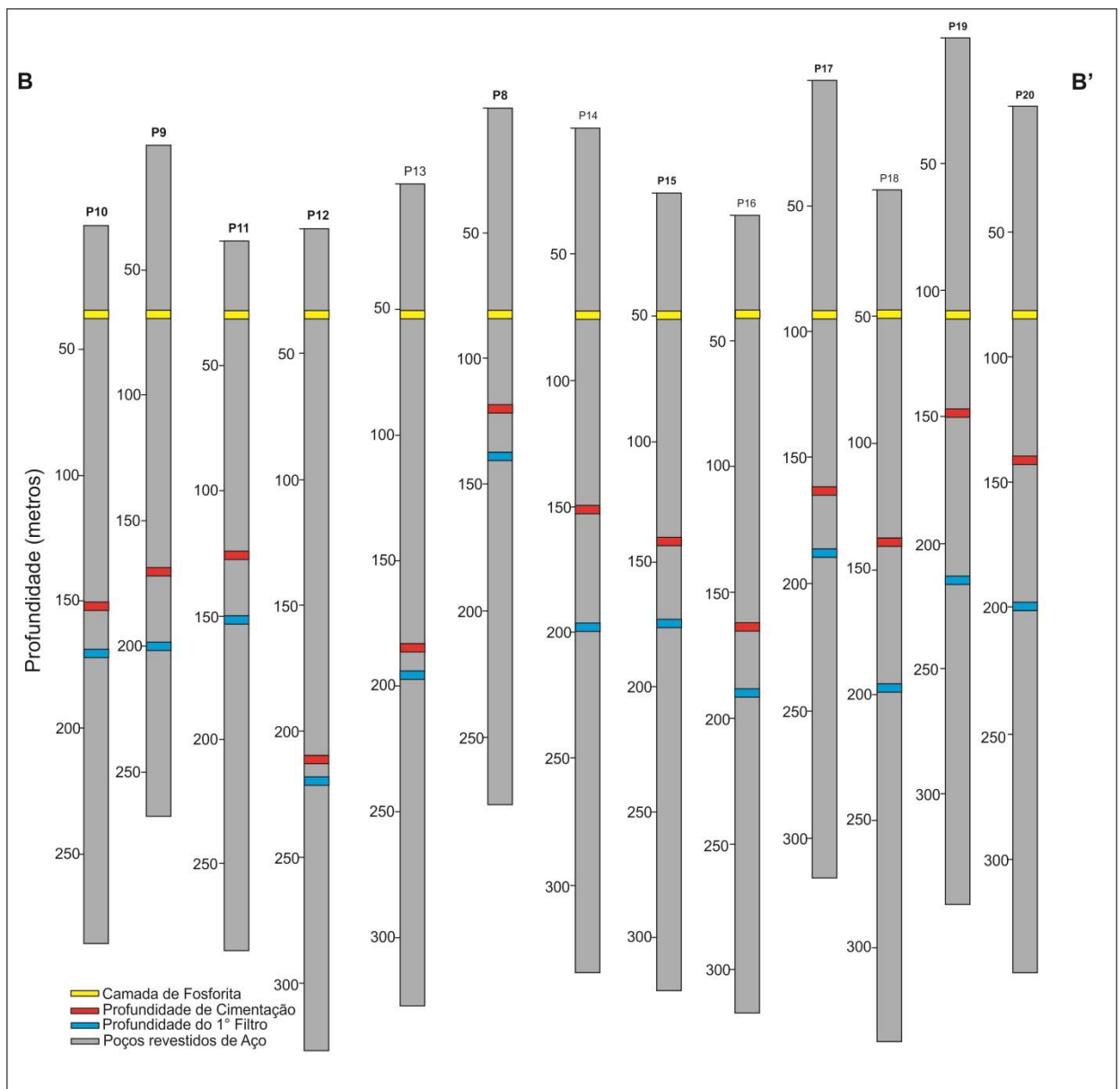
Figura 11 - Poços do Grupo 1



Fonte: A Autora (2019).

- Grupo 2 (P7-P20): Poços que atravessam a camada de fosforito. Poços também tubulares profundos com profundidades variando de 320 a 380 m, com topo da cimentação até a profundidade máxima de 150 m e totalmente revestidos com material em aço do tipo aço carbono galvanizado (tubos) e aço inox (filtros), no diâmetro nominal, respectivo, de 10” a 6”. Estão situados predominantemente mais próximos da faixa litorânea do município de Olinda, portanto, de certa forma, mais para interior da Bacia da Paraíba (Figura 12).

Figura 12 – Poços do grupo 2



Fonte: A Autora (2019).

Foi selecionado um ponto de controle (Pc1) localizado fora da área de estudo, em um ambiente sem ocupação humana e fora da área de ocorrência do fosforito uranífero (Figura 13).

Figura 13 – Imagem do Poço Controle (Pc1) localizado em área sem ocupação antrópica.



Fonte: A Autora (2019).

As coordenadas geográficas de localização dos poços utilizados para coleta das águas subterrâneas são apresentadas na Tabela 3, na qual também estão relacionados o código designado para cada amostra de água, a data em que foi realizado o trabalho de campo e as respectivas cotas.

Tabela 3 - Localização dos poços selecionados para a amostragem de água

Amostra	Data de coleta	Longitude (m)	Latitude (m)	Cota (m)
Pc1	14/05/2019	286946	9117926	35
P1	05/09/2017	288756	9117106	23
P2	05/09/2017	289692	9117235	37
P3	05/09/2017	289587	9117634	67
P4	05/09/2017	290172	9117127	31
P5	05/09/2017	289780	9115986	39
P6	05/09/2017	290079	9116223	59
P7	05/09/2017	291178	9115303	15

P8	31/08/2017	293555	9115014	9
P9	31/08/2017	293469	9113631	10
P10	31/08/2017	293838	9112188	8
P11	31/08/2017	294120	9114160	5
P12	31/08/2017	295446	9113818	10
P13	31/08/2017	295122	9114225	10
P14	05/09/2017	295454	9116397	11
P15	05/09/2017	294997	9116474	36
P16	31/08/2017	296383	9116770	98
P17	31/08/2017	297617	9117644	109
P18	31/08/2017	296481	9118069	10
P19	31/08/2017	295471	9118095	20
P20	31/08/2017	296385	9119144	21

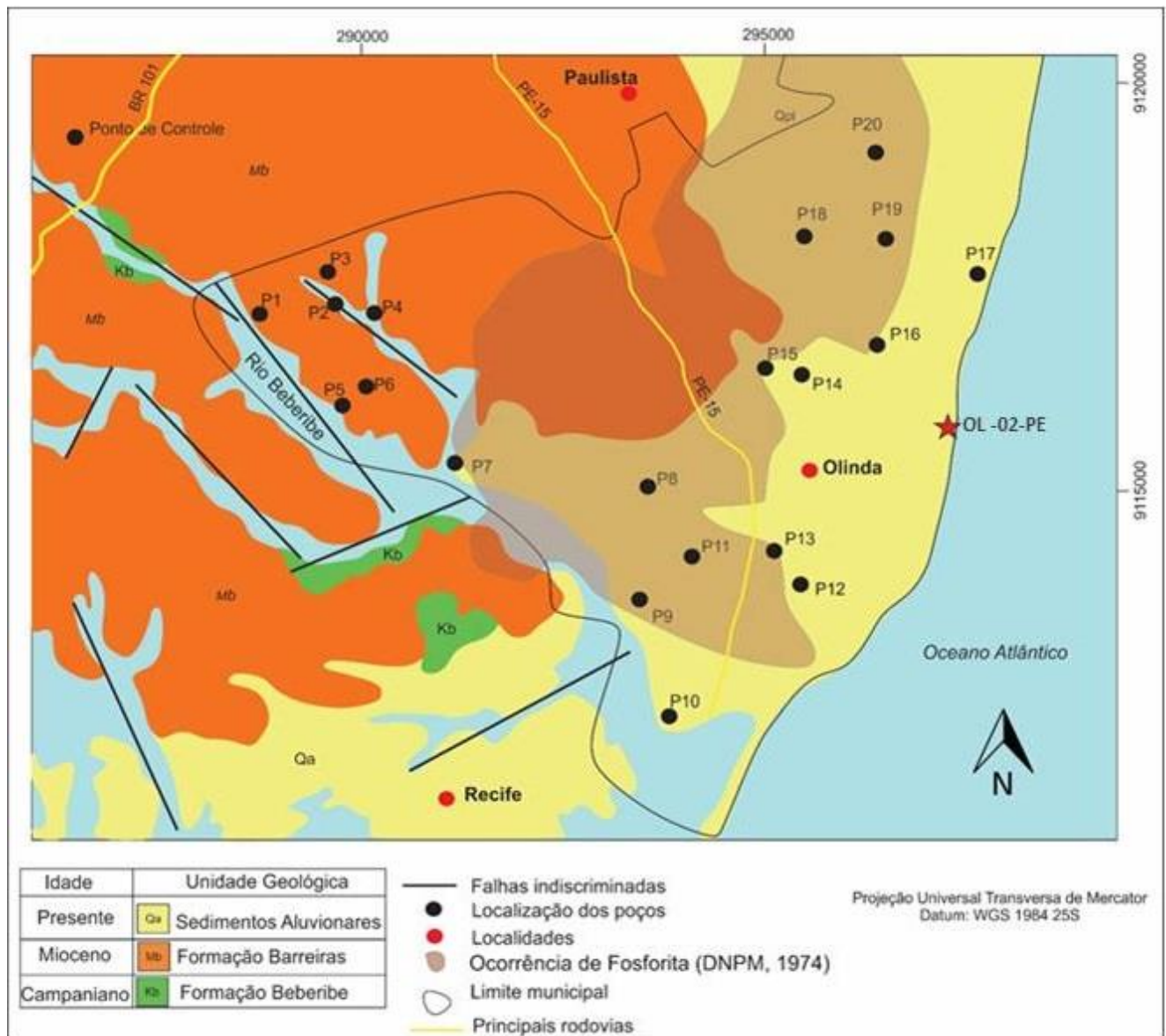
Fonte: A Autora (2019).

A precipitação pluviométrica na época da amostragem, segundo a APAC (Agência Pernambucana de Águas e Clima; estação climatológica localizada em Olinda, postos 199 e 551), foi de 0,0 mm nas três datas de coleta. Mesmo correspondendo a períodos de épocas secas (31/08 e 05/09/2017) e início de úmida (14/05/2019), as condições atmosféricas no momento da coleta foram semelhantes.

As coordenadas geográficas destas estações de amostragem foram obtidas com auxílio de GPS (*Global Positioning System*), para o *DATUM 2000*. Nestas estações, foram medidos *in situ* os parâmetros: pH, condutividade elétrica e temperatura na água, cujos valores encontram-se no Apêndice 1.

Para a amostras de rochas, foi estudado o FURO OL-02-PE do Projeto K-T na Bacia Paraíba, realizado em parceria entre o Departamento de Geociências da Universidade de Princeton e o LAGESE-UFPE. A Figura 14 apresenta os pontos de coleta localizados no mapa geológico do Município de Olinda.

Figura 14 – Mapa Geológico simplificado de Olinda com os pontos de amostragem de água subterrânea e rocha



Fonte: Adaptado de CPRM (2015).

6.2 Coleta e preparação das amostras de rochas para a caracterização geoquímica e radiométrica

A coleta de amostras de rochas foi feita no furo OL-2-PE, do Projeto K-T na Bacia Paraíba, realizado em parceria entre o Departamento de Geociências da Universidade de Princeton e o LAGESE-UFPE. Iniciando a coleta do testemunho na profundidade de 56,22 m até a base do furo 62,20 m. Foram coletadas 10 amostras representativas em intervalos de cerca de 1 m por amostra, sendo denominadas OL1 a OL10 conforme descrito na Tabela 4.

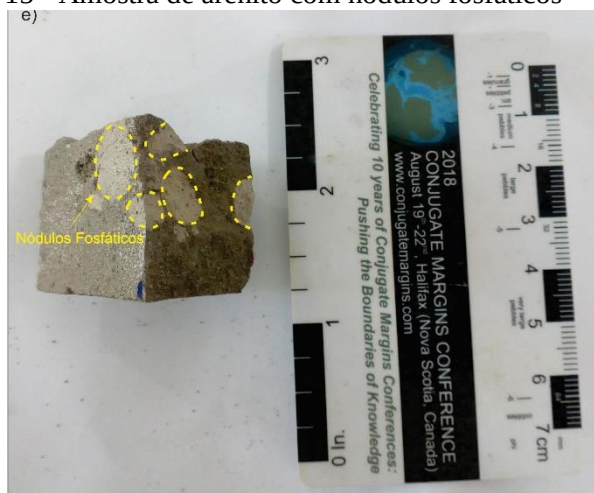
Tabela 4 – Descrição do perfil de rocha estudado no Furo OL-2-PE

Amostra	Litologia	Profundidade (m)
OL 1	Siltito	56,2
OL 2	Siltito	56,9
OL 3	Arenito fino	57,8
OL 4	Arenito fino fosfático	58,7
OL 5	Arenito médio com nódulos fosfáticos	59,2
OL 6	Arenito fino com nódulos fosfáticos	59,6
OL 7	Arenito médio com nódulos fosfáticos	59,9
OL 8	Arenito médio com nódulos fosfáticos	61,2
OL 9	Arenito médio com nódulos fosfáticos centimétricos	61,3
OL 10	Arenito médio à fino com nódulos fosfáticos	62,2

Fonte: A Autora (2019).

As amostras do testemunho passaram por diversas etapas de operações de cominuição até que se atingisse a granulometria da amostra final. Nestas operações as amostras foram seccionadas, fragmentadas com martelo plástico e pulverizadas em moinho de Tungstênio no Laboratório de Preparação de Amostras (LAPA) do Departamento de Geologia (DGEO). Em seguida, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas. A fração representativa foi enviada ao Laboratório para as análises químicas e radiométricas. Na Figura 15 é possível observar uma amostra de arenito com nódulos fosfáticos consistiram de Moagem: as amostras previamente quarteadas foram moídas a 200 *mesh* em moinho de discos vibratórios (também conhecido por moinho de panelas) por 1:45 minutos.

Figura 15 - Amostra de arenito com nódulos fosfáticos



Fonte: A Autora (2019).

*Profundidade de 56,22 m até a base do furo OL-2-PE (62,20m).

6.2.1 Caracterização geoquímica da rocha

A quantificação das concentrações dos elementos químicos Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, K, P, Sr e Zn, presentes nas amostras de rocha foi realizada por um Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva - EFRX-ED, modelo EDX – 720, produzido pela SHIMATZU (Figura 16), disponível no Laboratório de Análises Ambientais do CRCN-NE.

Cada amostra foi moída, homogeneizada e tomada uma porção de cerca de 2 g para um tubo de polietileno, vedado com filme de polipropileno específicos para a análise por EDXRF. As análises foram feitas em triplicata e para a demonstração da qualidade do procedimento analítico, porções dos materiais de referência certificados, IAEA-SOIL-7 produzidos pelo *National Institute of Standard and Technology* – NIST foram analisadas juntamente com as amostras.

Figura 16 – Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva, modelo EDX – 720, da Shimadzu



Fonte: A Autora (2019).

6.2.2 Caracterização radiométrica das amostras de rochas

Foram determinados os radionuclídeos ^{228}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{228}Ra no detector semicondutor de germânio hiper puro - HPGe, modelo GC4018, produzido pela Canberra. (Figura 17). No laboratório de Análises Ambientais do CRCN-NE.

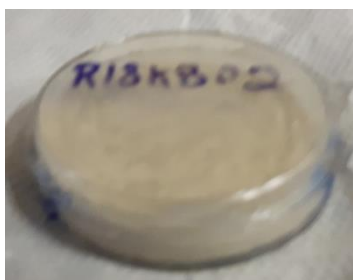
Figura 17 – Sistema de Espectrometria Gama com detector HPGe, modelo GC4018, produzido pela Canberra



Fonte: A Autora (2019).

Cada amostra foi homogeneizada e aproximadamente 40 g da amostra foram transferidas para recipientes de polietileno de geometria circular de raio 3 cm e altura de 1,4 cm (Figura 18), que foram seladas com silicone e armazenadas por um período superior a 30 dias para a garantia de equilíbrio secular. Para a qualidade do procedimento analítico, o material de referência IAEA 312 – *Radionuclides in Soil* produzido pela Agência Internacional de Energia Atômica - IAEA foi analisado por EGAR com as amostras.

Figura 18 - Recipientes de polietileno para a quantificação de radionuclídeos nas amostras de rocha



Fonte: A Autora (2019).

6.3 Amostragem de água dos poços para a determinação de radionuclídeos e potabilidade radiológica

Foi realizada uma única* coleta de água do Aquífero Beberibe, nos 20 pontos de amostragem, entre os meses de agosto e setembro de 2017. Contemplando a coleta para todos os elementos objetos de investigação. Depois verificou-se a necessidade de coletar um ponto de controle fora da área de estudo que aconteceu em maio de 2019.

Amostras de águas subterrâneas foram coletadas com o auxílio de recipientes plásticos de 5 litros, diretamente na saída do poço. Em seguida, as amostras foram transportadas sob refrigeração para o Serviço de Monitoração Ambiental do CRCN-NE, em um tempo máximo de 8h após a coleta. Durante o procedimento de coleta das amostras de água, foram realizadas as medições de pH, temperatura e condutividade elétrica (APHA, 1988). No SEAMB/CRCN-NE, as amostras foram filtradas através de uma membrana com diâmetro de 0,45 µm para remoção do material particulado (Figura 19). Realizado o processo de filtração, as amostras foram acidificadas com HNO₃ (concentração 1% v/v) e estocadas em geladeira à 4° C até o momento da análise. Diferentes alíquotas foram destinadas para as respectivas análises.

Figura 19 - Sistema de filtração das amostras de água em membrana de 0,45 µm



Fonte: A Autora (2019).

*Devido à falta de recursos, só foram coletadas amostras em uma única época sazonal do ano.

6.3.1 Determinação de ²³⁸U e ²³²Th por ICP-MS

Devido à elevada abundância em que esses dois radionuclídeos primordiais ocorrem na natureza: ²³⁸U (99,3%) e ²³²Th (100%) (BONOTO, 2003), foram determinadas a

concentração de urânio dissolvido e de tório dissolvido nas amostras e o resultado expresso em micrograma por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$). Este procedimento permitiu comparar os valores obtidos com a legislação que estabelece valor limite para concentração de U em águas expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). As amostras foram analisadas no ICP-MS com discriminador quadrupolar, da marca Perkin Elmer, modelo NexION® 300D (Figura 20). No laboratório de Análises Ambientais do CRCN-NE. Foi tomada uma alíquota de 10 ml de água e medida diretamente no equipamento (APHA; 1998).

Figura 20 - Espectrômetro ICP-MS com discriminador quadrupolar, da marca Perkin Elmer, modelo NexION® 300D



Fonte: A Autora (2019).

6.3.2 Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra

Para a análise das concentrações de Ra-226 e Ra-228 em água, foi empregada metodologia de rotina do Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares - CRCN/NE, desenvolvida com base no método utilizado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD, 1994). A metodologia foi validada por meio da comparação com os resultados de referência das rodadas do PNI Programa Nacional de Intercomparação promovido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) para avaliar o desempenho de vários laboratórios brasileiros de análises radiométricas.

A determinação das concentrações em atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra foi realizada por contagem alfa e beta total, num contador proporcional de fluxo gasoso (Figura 21), após concentração e purificação por co-precipitação com o Ba(Ra)SO_4 (GODOY, 1990). Um esquema do procedimento de preparação das amostras para análises de ^{226}Ra e ^{228}Ra é

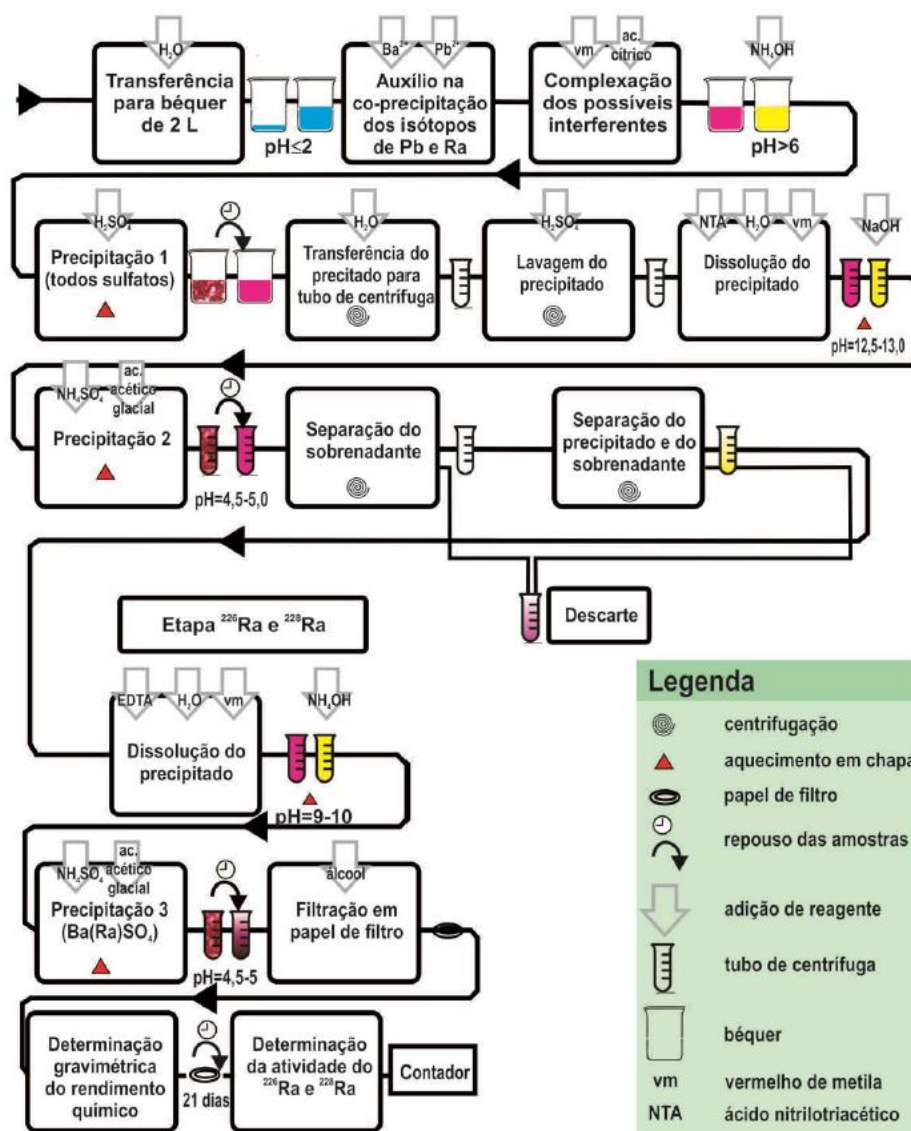
mostrado na Figura 22.

Figura 21 – Contador Proporcional de Fluxo Gasoso de Baixa Radiação de Fundo, Modelo S5 – XLB, da Canberra



Fonte: A Autora (2019).

Figura 22 – Esquema do procedimento radioquímico para quantificação do ^{226}Ra e ^{228}Ra



Fonte: Moura (2018).

6.4 Amostragem e determinação de ^{222}Rn nas águas do Aquífero Beberibe

As coletas também aconteceram entre agosto e setembro de 2017. Para este radionuclídeo, foi coletada a água para um balde e, com auxílio de uma seringa, aspirada 12 ml de água do fundo do balde e injetada vagarosamente para um frasco de cintilação contendo solução cintiladora (1,0 l de p-xileno, 7 g de 2,5 difeniloxazol (PPO), e 0,75 g de 1,4 bis [2-(5-difeniloxazol)]-benzeno (POPOP).) gerando duas fases distintas (KITTO, 2010), como mostra a Figura 23.

Figura 23 – Injeção de amostra de água em frasco com solução cintilador para determinação de Rn



Fonte: A Autora (2019).

Os recipientes foram fechados e as amostras agitadas durante 5 minutos a fim de extrair o radônio para a fase orgânica (coquetel cintilador). Em seguida, os frascos foram acondicionados e transportados sob refrigeração (de 2 a 8 °C), em um tempo máximo de 8h após a coleta, para o laboratório do Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE) para a quantificação por Cintilação Líquida de Ultra-Baixa Radiação de Fundo. Foram analisadas triplicatas das amostras. Para o branco analítico, foram preparados em laboratório frascos contendo 12,0 mL água ultrapura e 12,0 mL do coquetel de cintilação, que seguiu para campo de modo a simular possíveis contaminações nas amostras.

No SEAMB/CRCN-NE, a cintilação das amostras devido à radiação alfa emitidas durante o decaimento de ^{222}Rn e radionuclídeos-filho foi quantificada utilizando-se da técnica de Cintilação em Líquido a partir de equipamento da Marca PerkinElmer, Modelo Quantulus (Figura 24). Foi aguardado um tempo mínimo de 3 horas após coleta para permitir o equilíbrio entre Rn e os outros radionuclídeos provenientes de seu decaimento radioativo (^{214}Po e ^{218}Po). O tempo de contagem para cada amostra foi 100 minutos. Para a diferenciação dos espectros provenientes das partículas alfa e das partículas beta foi utilizada a ferramenta de discriminação de pulsos (PSA), cujo valor foi fixado em 90. A qualidade do procedimento analítico da determinação de ^{222}Rn em água também foi avaliada a partir da utilização de padrões internos de ^{226}Ra do PNI – IRD/CNEN. O método para determinação do ^{222}Rn foi validado a partir da utilização de soluções-padrão com atividades conhecidas de ^{226}Ra , pois

este decai para ^{222}Rn . A eficiência média foi calculada em 75 % e o limite de detecção para ^{222}Rn foi $0,01 \text{ Bq.L}^{-1}$.

Figura 24 - Espectrômetro de Cintilação Líquida da Marca PerkinElmer, Modelo Quantulus 1220



Fonte: A Autora (2019).

6.5 Potabilidade radiológica: determinação de atividade alfa e beta total

As concentrações de atividade alfa e beta totais são valores necessários para a avaliação de potabilidade radiológica da água do Aquífero Beberibe, com base na legislação existente no Brasil. A técnica aplicada para determinação alfa e beta total para as amostras de água seguiu a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). Um volume de 500 mL de amostra foi evaporado até secar, sem entrar em ebulição, e depois transferidos para placas de aço inox de 6,0 cm de diâmetro, que foram levadas ao aquecimento diretamente na placa até evaporação de toda a água, restando apenas um resíduo (APHA, 1998). A leitura foi realizada no Contador Proporcional de Fluxo Gasoso de Baixa Radiação de Fundo, Modelo S5 – XLB, fabricado pela Canberra (Figura 25), no Laboratório de Análises Ambientais do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste.

Figura 25 – Contador Proporcional de Fluxo Gasoso, Modelo Tennelec Series 5 da Canberra



Fonte: A Autora (2019).

6.6 Coleta, preparação e análise de amostras de água e rocha para razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Foram coletados 500 mL de água subterrânea em frascos de polipropileno previamente descontaminados (BORDALLO, 2007) e transportados para o laboratório, sob refrigeração, em um tempo máximo de 8h após a coleta. No laboratório, as amostras foram filtradas através de uma membrana com diâmetro de 0,45 μm para remoção do material particulado e acidificadas com HNO_3 (concentração 1% v/v) e estocadas em geladeira à 4° C até o momento da análise. Alíquotas foram destinadas para as respectivas análises.

As amostras de rocha foram processadas seguindo o método EPA 3052 (EPA, 1996). Uma alíquota de 0,5 g da amostra foi digerida em 9 mL de HNO_3 e 3 mL HF por 15 minutos usando forno digestor de micro-ondas. Depois de digeridas, as amostras de rocha passaram pelo mesmo processo das amostras de água.

As determinações da razão isotópica para estrôncio foram realizadas por ICP-MS. O Ca e o Rb são elementos que interferem nas medidas de Sr e precisam ser totalmente retirados para a análise isotópica por ICP-MS. O Ca, por ter grande similaridade química com o Sr, é de difícil separação cromatográfica. A presença de Ca residual diminui a eficiência de

ionização do Sr e a estabilidade do feixe de íons durante a análise por ICP-MS. Além disso, é necessário separar o Sr do Rb para que não ocorra interferência isobárica do sinal do ^{87}Rb presente na amostra devido à relação radiogênica entre os dois núclídeos. A extração cromatográfica é um método empregado para a separação Rb/Sr (HORWITZ et al, 1991). Para a separação cromatográfica do Sr, utilizou-se colunas empacotadas de 1 mL com resina Sr spec (50-100 μm) comercializada pela Eichrom Environment. A sequência das etapas para o procedimento de separação está descrita a seguir:

- a) Para a limpeza da resina, foram percolados pela coluna 20 mL de HNO_3 8 M seguido de 50 mL de água ultrapura;
- b) Para o condicionamento da resina, foi percolado pela coluna 2 mL de HNO_3 8 M;
- c) Passagem da amostra pela coluna 10 mL com fluxo (< 1 mL por minuto);
- d) Remoção da matriz com 20 mL de HNO_3 8M;
- e) Eluição do Sr com 10 mL de água ultrapura;
- f) Evaporação da amostra e dissolução do resíduo em HNO_3 8 M,
- g) Retomada das amostras com 5 mL de HNO_3 1%.

Após este procedimento, foram determinadas as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por ICP-MS. Para a obtenção das razões, foi utilizada solução do material de referência NIST SRM 987 fornecida pela Universidade de São Paulo.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram determinadas as concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U e ^{232}Th em arenitos fosfáticos existentes na área de estudo (furo 1 OL-2 PE), as concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{232}Th e ^{222}Rn , nas amostras de água do Aquífero Beberibe, além das análises da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de rochas e águas explotadas do Aquífero Beberibe, mais especificamente da Formação Beberibe. Foram incluídos os resultados de atividade alfa e beta total nas amostras para a comprovação de potabilidade radiológica.

7.1 Caracterização radiométrica das rochas

7.1.1 Qualidade do procedimento analítico

Os resultados da avaliação da qualidade do procedimento analítico das determinações de radionuclídeos nas amostras de rocha a partir da análise do material de referência IAEA 312 *Inorganic Soils*, produzido pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA, estão na Tabela 5. A estatística utilizada para a comparação entre os resultados foi o Número E_n , calculado a partir da diferença entre os valores obtidos e certificados, dividido pela raiz quadrada da soma quadrática das incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança (INMETRO, 2007). Como os valores do Número E_n estiveram entre -1 e 1, houve controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança, corroborando o nível metrológico adequado das análises.

Tabela 5 – Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-312

Analito	Valor certificado	Valor obtido	Número E_n
^{226}Ra (Bq.kg^{-1})	269 (250-287)	258,9 (252 -266)	-0,2
U (mg.kg^{-1})	16,5 (15,7-17,4)	15,5 (13,3- 17,6)	-0,05
Th (mg.kg^{-1})	91,4 (81,3-101,5)	98,65 (97,4-99,81)	0,02

Fonte: A Autora (2019).

7.1.2 Radionuclídeos naturais nas amostras de rocha

Os resultados das quantificações dos radionuclídeos naturais de interesse (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U e ^{232}Th), nas amostras de rochas estudadas foram obtidos utilizando a técnica EGAR. As concentrações de atividade dos radionuclídeos nas rochas variaram de 10,4 e 26,3 Bq.kg^{-1} para ^{228}Ra , 36,4 a 486 Bq.kg^{-1} para ^{226}Ra , 11,1 a 26,9 Bq.kg^{-1} para ^{232}Th e 163,9 a 820,5 Bq.kg^{-1} para ^{238}U (Tabela 6).

Tabela 6 – Concentrações de atividade dos radionuclídeos em amostras de rochas

Amostra	^{228}Ra (Bq.kg^{-1})	^{226}Ra (Bq.kg^{-1})	^{232}Th (Bq.kg^{-1})	^{238}U (Bq.kg^{-1})
OL1	10,6 ± 0,9	68,2 ± 2,9	11,8 ± 0,8	163,9 ± 14,0
OL2	10,6 ± 0,9	36,4 ± 1,8	12,0 ± 0,9	282,6 ± 17,0
OL3	16,0 ± 1,4	65,8 ± 2,9	14,0 ± 0,9	205,4 ± 15,0
OL4	14,0 ± 1,1	149,4 ± 4,2	11,3 ± 0,6	371,7 ± 22,0
OL5	14,9 ± 0,9	176,4 ± 4,5	12,4 ± 0,7	402,5 ± 28,0
OL6	15,5 ± 1,0	162,1 ± 4,3	11,1 ± 0,8	364,5 ± 22,5
OL7	15,3 ± 0,9	163,0 ± 2,4	12,8 ± 0,8	236,3 ± 16,0
OL8	17,6 ± 1,1	486,1 ± 8,6	16,9 ± 0,6	820,5 ± 32,8
OL9	10,4 ± 0,6	317,3 ± 6,3	17,4 ± 0,4	612,7 ± 17,8
OL10	26,3 ± 1,2	331,1 ± 9,6	26,9 ± 2,4	627,0 ± 17,2

Fonte: A Autora (2019).

Há uma tendência de aumento da concentração com a profundidade do furo para os radionuclídeos estudados. Na amostra OL8 (arenito médio com nódulos fosfáticos), ocorre um aumento expressivo das concentrações de ^{238}U e de seu descendente ^{226}Ra , indicando ocorrência de fosforito uranífero.

As concentrações das atividades dos ^{238}U e ^{226}Ra são elevadas com relação às do ^{232}Th e ^{228}Ra , o que era esperado devido ao fato do fosforito ser denominado de uranífero. Considerando a média global no solo de 35 Bq.kg^{-1} para ^{226}Ra (UNESCAR, 2000), apenas a amostra OL2 apresentou resultados nessa ordem de grandeza, indicando que não há contribuição do fosforito uranífero para essa camada. As demais possuem atividade considerável, porém muito mais proeminente nas amostras OL8, OL9 e OL10. A última camada também apresentou enriquecimento com relação a ^{232}Th e ^{228}Ra .

Dependendo da presença de ocorrências uranífera, há maior contribuição dos radionuclídeos naturais para a exposição à radiação ionizante. Amaral (2018), analisou as

concentrações de atividade de ^{226}Ra nos solos da área do Fosforito Uranífero da RMR, nos municípios de Paulista e Abreu e Lima, e encontrou valores entre 10 Bq kg^{-1} e 127 Bq kg^{-1} , com média de 106 Bq kg^{-1} , cerca de 3 vezes acima da média mundial de 35 Bq kg^{-1} (UNESCAR, 2000). Os valores de concentração de atividade de ^{228}Ra , encontradas por Amaral (2018), nos solos da região de estudo variaram de 13,7 a 66 Bq kg^{-1} . Estes valores reportados indicam que estes solos apresentam risco à saúde da população daquela região, e contribuem para o enriquecimento dos radionuclídeos nos poços rasos estudados por Amaral (2018). Já nas rochas deste estudo foram encontradas concentrações de atividades dos radionuclídeos bem mais elevadas, porém os baixos valores existentes nas amostras de água dos poços operados pela COMPESA, indicam que esta dispersão dos radionuclídeos analisados das amostras de rocha para as amostras de água é ineficiente e inexpressiva.

A Tabela 7 apresenta valores encontrados para radionuclídeos em estudos de rochas e solos na região fosfática do nordeste brasileiro.

Tabela 7 – Concentrações de atividades de radionuclídeos em estudos de rochas e solo da região fosfática do Nordeste brasileiro

Local	$^{228}\text{Ra} (\text{Bq.kg}^{-1})$	Referência
	Valor máximo	
Olinda (PE)	35,1	Este trabalho
Abreu e Lima – (PE)	66	Amaral (2018)*
Itaiaia (CE)	510	Fukuma (2004)**
Local	$^{226}\text{Ra} (\text{Bq.kg}^{-1})$	Referência
	Valor máximo	
Olinda (PE)	486	Este trabalho
Abreu e Lima – (PE)	127	Amaral (2018)*
Itaiaia (CE)	17.000	Fukuma (2004)**
Local	$^{238}\text{U} (\text{Bq.kg}^{-1})$	Referência
	Valor máximo	
Olinda (PE)	820,6	Este trabalho
Itaiaia (CE)	18.200	Fukuma (2004)**
Local	$^{232}\text{Th} (\text{Bq.kg}^{-1})$	Referência
	Valor máximo	
Olinda (PE)	32,8	Este trabalho
Itaiaia (CE)	490	Fukuma (2004)**

*solo; **rocha ígnea

*Amaral (2018) não quantificou ^{238}U e ^{232}Th

Fonte: A Autora (2019).

7.2 Caracterização geoquímica das amostras de rocha estudada

7.2.1 Qualidade do procedimento analítico

Os resultados da avaliação da qualidade do procedimento analítico das determinações das concentrações de diferentes elementos químicos nas amostras de rocha investigada a partir da análise do material de referência IAEA-SOIL-7, produzido pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA, estão na Tabela 8. O cálculo estatístico utilizado para a comparação entre os resultados também foi o Número E_n , (INMETRO, 2007). Como os valores do Número E_n estiveram entre -1 e 1, houve controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança, corroborando o nível metrológico adequado das análises.

Tabela 8 – Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-Soil-7 analisado por EDXRF (n = 5)

	Valor obtido (mg kg ⁻¹)			Valor certificado (mg kg ⁻¹)		
Al	49.000	+	4.960	47.000	+	7.000
Br	8	+	3	7	+	3,5
Ca	171.000	+	1.100	163.000	+	17.000
Co	9	+	0,7	8,9	+	1,6
Cu	9	+	3	11	+	2
Fe	24.000	+	1.400	25.700	+	1.100
K	13.700	+	1.600	12.100	+	1.400
La	30	+	5	28	+	2
Mg	8.200	+	3.200	11.300	+	800
Mn	561	+	54	631	+	46
Ni	25	+	7	26	+	8
P	521	+	198	460	+	2
Pb	54	+	5	60	+	16
Rb	50	+	5	51	+	9
Si	188.000	+	29.400	180.000	+	32000
Sr	102	+	11	108	+	11
Ti	3.000	+	295	3.000	+	1.100
V	103	+	37	66	+	14
Zn	97	+	17	104	+	12

Fonte: A Autora (2019).

7.2.2 Concentração de Elementos químicos nas amostras de rocha estudada

A caracterização geoquímica das rochas foi realizada utilizando-se a técnica de EDXRF, técnica quali-quantitativa, para a determinação das concentrações de diferentes elementos químicos nas amostras de rocha investigada. Os resultados de tais concentrações estão apresentados na Tabela 9. Por tais resultados, é possível notar o aumento da

concentração de elementos químicos como cálcio, estrôncio e zinco e fósforo com a profundidade, em níveis onde preferencialmente são encontrados os nódulos fosfáticos, e o comportamento inverso para os demais elementos químicos.

Tabela 9 – Composição química das rochas com as concentrações dos elementos químicos na forma de óxido (% em peso)

Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SrO	ZnO
OL1	23,4	0,54	11,0	3,9	12,5	39,9	3,05	1,6	0,046	0,02
OL2	18,6	0,48	8,9	3,6	16,2	45,5	2,31	1,1	0,051	0,015
OL3	19,7	0,45	9,2	3,9	15,5	43,1	2,54	1,4	0,048	0,023
OL4	13,0	0,31	6,1	6,2	13,2	45,6	1,65	4,9	0,07	0,023
OL5	14,8	0,36	7,1	4,0	12,8	47,1	1,84	6,6	0,076	0,021
OL6	10,2	0,27	4,7	2,0	16,8	55,8	1,36	6,9	0,081	0,026
OL7	7,3	0,20	3,2	1,9	17,6	56,3	0,96	9,9	0,086	0,022
OL8	8,8	0,18	2,3	1,6	14,2	55,2	0,95	14,7	0,096	0,033
OL9	8,4	0,14	1,9	1,4	15,1	55,3	0,85	15,2	0,085	0,024
OL10	24,6	0,11	2,6	0,9	18,5	44,5	1,57	5,9	0,054	0,016

Fonte: A Autora (2019).

A matriz de correlação de Pearson (Tabela 10) mostrou a forte correlação positiva (0,9), entre os elementos, cálcio e estrôncio, evidenciando a afinidade química entre ambos e corroborando com o uso do estrôncio como traçador para a origem do cálcio (CLARK & FRITZ, 1997) nas águas investigadas. Também se observou a correlação desses elementos químicos com o fósforo (0,8), indicando a ocorrência de rochas fosfáticas. Outra correlação positiva é identificada entre os elementos citados anteriormente e o zinco, resultado explicitado por Menor et al. (1977), que encontrou elevadas concentrações de zinco em amostras de fosforito.

Tabela 10 – Matriz de correlação de Pearson

	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	P ₂ O ₅	SrO	ZnO	K ₂ O	TiO ₂
CaO	1,0000									
SiO ₂	-0,9089	1,0000								
MgO	0,3267	-0,0064	1,0000							
Al ₂ O ₃	-0,7749	0,5981	-0,4670	1,0000						
Fe ₂ O	-0,05764	0,2080	-0,6531	0,6973	1,0000					
P ₂ O ₅	0,8278	-0,7596	0,0724	-0,8634	-0,5989	1,0000				
SrO	0,9109	-0,9233	0,0023	-0,7552	-0,3808	0,8907	1,0000			
ZnO	0,6057	-0,6757	-0,2716	-0,4089	-0,1693	0,6526	0,7340	1,0000		
K ₂ O	-0,9011	0,8264	-0,2981	0,9084	0,5964	-0,9384	-0,8936	-0,5575	1,0000	
TiO ₂	-0,6848	0,4919	-0,4950	0,9874	0,6891	-0,8022	-0,6721	-0,3363	0,8421	1,0000

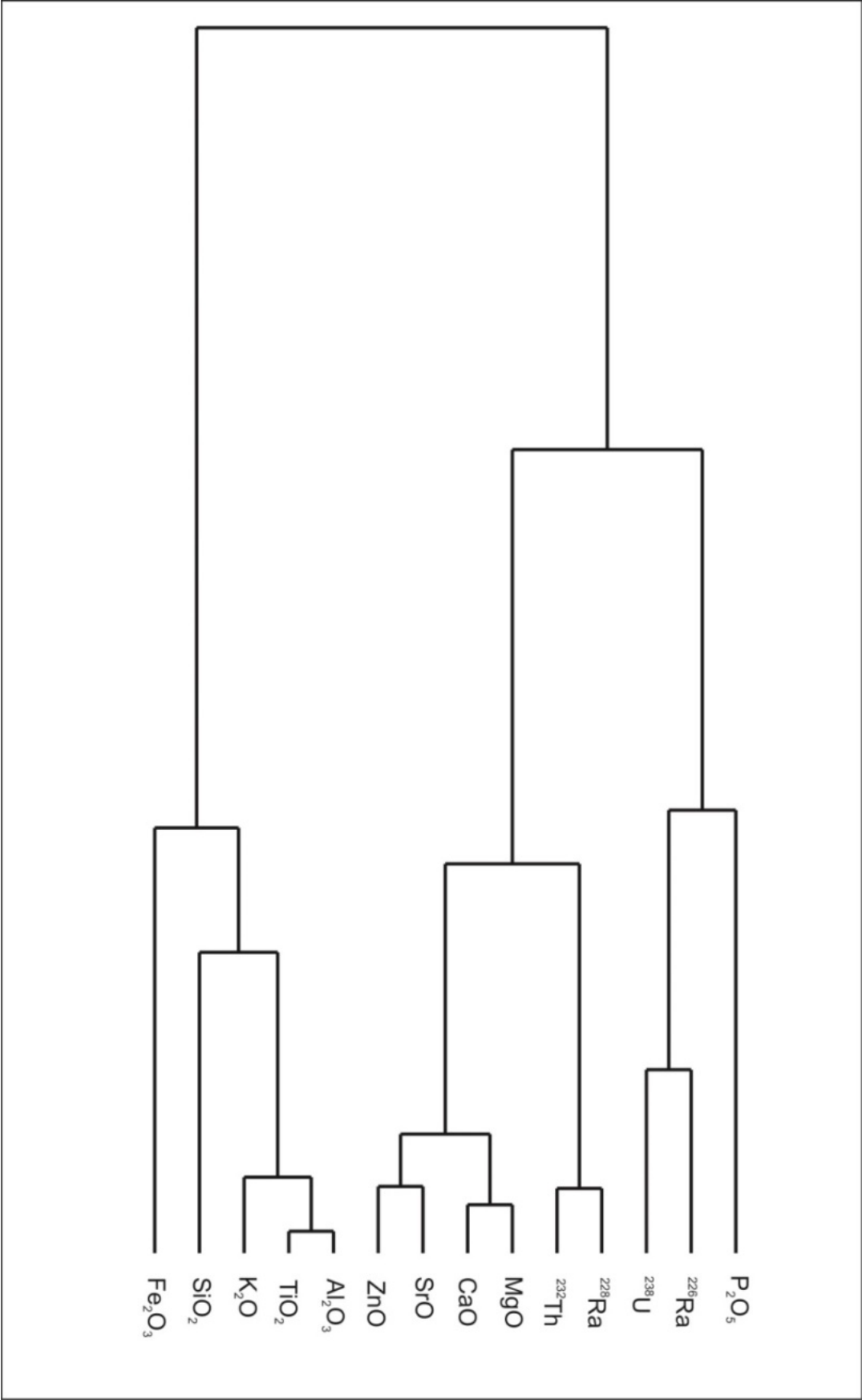
Fonte: A Autora (2019).

*Valores em vermelho indicam correlações significativas em nível de 95% de confiança.

Foram encontradas correlações positivas significativas para alguns elementos químicos, assim como correlações negativas bem definidas entre Si e Ca. O teor de SiO_2 está associado à fase detrítica da rocha, enquanto o CaO está associado à fase química, como a apatita.

Para verificar as similaridades entre as variáveis químicas e radiométricas nas rochas, os dados foram analisados pelo método de análise de agrupamento (“cluster analysis”) (MASSART, 1983), por meio do índice de similaridade de Morizita. O resultado da análise é apresentado no dendrograma da Figura 26.

Figura 26 - Dendograma para variáveis analisadas em rochas



Fonte: A Autora (2019).

Neste dendrograma, foram observados três agrupamentos distintos:

- No primeiro agrupamento (lado esquerdo), houve distinção entre os elementos químicos Fe, Si, K, Ti, Al da fase siliciclástica da amostra;
- O segundo agrupamento localizado no meio do dendrograma da Figura 28 mostra a relação entre ^{232}Th e ^{228}Ra , o que era esperado devido ao fato do ^{228}Ra pertencer à família de decaimento radioativo do ^{232}Th . Também se observou a uma forte similaridade entre os óxidos dos elementos Zn, Sr, Ca e Mg presentes nas amostras analisadas. Ainda mais, essas variáveis foram agrupadas com ^{232}Th e ^{228}Ra , indicando mesma fonte dos radionuclídeos nas rochas do perfil.
- No terceiro grupo (direita no dendrograma), percebe-se um agrupamento entre ^{238}U e ^{226}Ra , da mesma forma que acontece com o ^{232}Th e ^{228}Ra no segundo grupo. Além da similaridade entre ^{238}U e ^{226}Ra e o fósforo, corroborando que os fosfatos de origem sedimentar apresentam teores significativos de radionuclídeos (LIMA, 1996).

As rochas estudadas, provenientes da área de estudo, apresentaram teores elevados de radionuclídeos, o que poderia proporcionar transferência destes radioisótopos para a água do aquífero. Assim, foi realizada a quantificação de diversos radionuclídeos das Séries Radioativas do ^{238}U e do ^{232}Th nas amostras de águas de poços operados no Aquífero Beberibe.

7.3 Parâmetros físico-químicos da água medidos in situ na coleta

Os resultados estão no Apêndice 1 para as medições de pH e condutividade elétrica. Para o parâmetro da condutividade elétrica, a faixa de variação foi 98 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 342 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indicando que há variação na quantidade de sais presentes nas diferentes amostras das águas estudadas, enquanto, o pH foi considerado como levemente ácido a neutro, pois valores entre 5,7 e 7,3 foram obtidos. Contudo, destacou-se o poço P8, cujo pH da água mostrou-se levemente alcalino com pH = 8. As águas que possuem pH mais básico, são características de sistemas de maior tempo de contato água rocha (FREEZE & CHERRY, 1979).

Com os dados físico-químicos de relatórios de análises de águas de alguns poços fornecidos pela COMPESA para caracterização química da água, foi construído o Diagrama de Piper (Figura 27) é comumente utilizado para classificação e comparação de diversos

Para os demais íons as concentrações encontradas nos poços estudados apresentaram-se com pouca variação, conforme pode ser verificado na Tabela 10.

Tabela 11 - Relação das amostras com os resultados dos elementos maiores (mg.L^{-1}) e classificação da água

Amostra	Cátions				Ânions			Classe da Água
	Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}	HCO_3^-	SO_4^{--}	Cl^-	
P1	10,0	9,2	6,1	3,6	24,0	4,9	16,8	Sódica cloretada
P3	16,0	10,0	1,3	1,4	21,6	4,7	13,8	Sódica mista
P5	9,8	8,5	2,4	2,1	16,0	5,0	14,3	Sódica cloretada
P6	16,0	11,0	1,6	1,4	22,6	5,2	15,7	Sódica mista
P7	8,2	10,1	4,0	1,9	17,4	6,1	20,4	Sódica cloretada
P8	12,0	7,7	41,8	25,3	253,0	8,2	14,8	Mista bicarbonatada
P10	26,0	15,0	4,8	4,0	46,0	16,4	22,3	Sódica mista
P11	12,6	11,3	2,7	2,2	33,3	8,3	13,6	Sódica mista
P12	26,0	13,0	7,3	3,9	54,4	18,9	27,3	Sódica mista
P13	32,0	15,0	6,5	3,9	63,4	19,3	22,8	Sódica mista
P15	22,0	12,6	6,7	3,3	60,9	10,4	22,4	Sódica bicarbonatada
P16	12,2	12,3	7,0	3,5	42,2	8,8	14,7	Sódica bicarbonatada
P17	13,4	16,8	9,9	6,9	53,0	18,0	25,0	Mista mista
P19	20,8	10,3	4,2	1,7	50,8	10,6	15,8	Sódica bicarbonatada
P20	17,8	6,8	25,6	15,9	170,8	15,6	20,1	Mista bicarbonatada

Fonte: COMPESA (2017).

*Dados extraídos de relatórios da COMPESA.

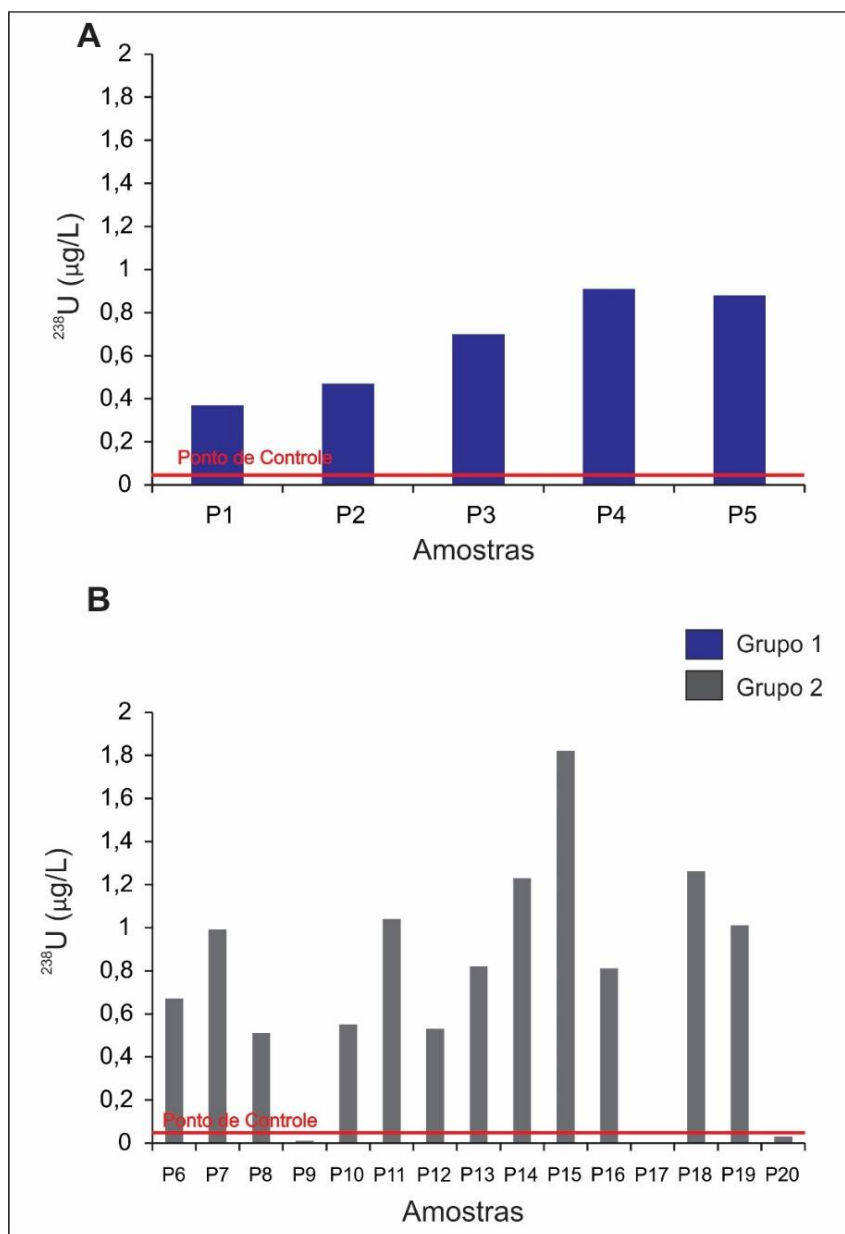
7.4 Radionuclídeos em água subterrânea de Olinda

Para o estudo da água do Aquífero Beberibe, os poços de amostragem foram divididos em dois grupos: os que não atravessam a camada de fosforito (Grupo 1), e os que provavelmente atravessam a camada de fosforito (Grupo 2), de acordo com a descrição litológica da COMPESA. Essa sistematização em agrupamento tem o objetivo de verificar uma possível influência dessa rocha na qualidade da água estudada.

7.4.1 Urânio e Tório naturais em amostras da água subterrânea de Olinda

Para verificar uma possível presença de urânio e tório dissolvidos em água, foi utilizada a técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Os valores das concentrações obtidas estão apresentados no Apêndice 1. As concentrações encontradas para urânio nos poços P9, P17 e P20 apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento para urânio ($0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$), nos demais, variaram de $0,37 \mu\text{g.L}^{-1}$ no poço P1 até $1,80 \mu\text{g.L}^{-1}$ no poço P15 (Figura 28), estando abaixo do valor máximo permitido pela Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde ($30 \mu\text{g.L}^{-1}$). Pela concentração de urânio encontrada, pode-se verificar que a maioria das amostras estudadas provenientes do Aquífero Beberibe apresentou concentração de urânio dissolvido menor que $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. As amostras do ponto de controle apresentaram concentrações de urânio e tório abaixo do limite de detecção do equipamento. Ainda que tenham sido encontradas baixas concentrações para urânio e tório nas águas dos poços estudados, as amostras dos poços do grupo 2, que ultrapassam a camada de fosforito, apresentaram concentrações para estes elementos, relativamente maiores que as do grupo 1, indicando que ocorre alguma contribuição na transferência de radionuclídeos da rocha para água, porém essa contribuição é inexpressiva.

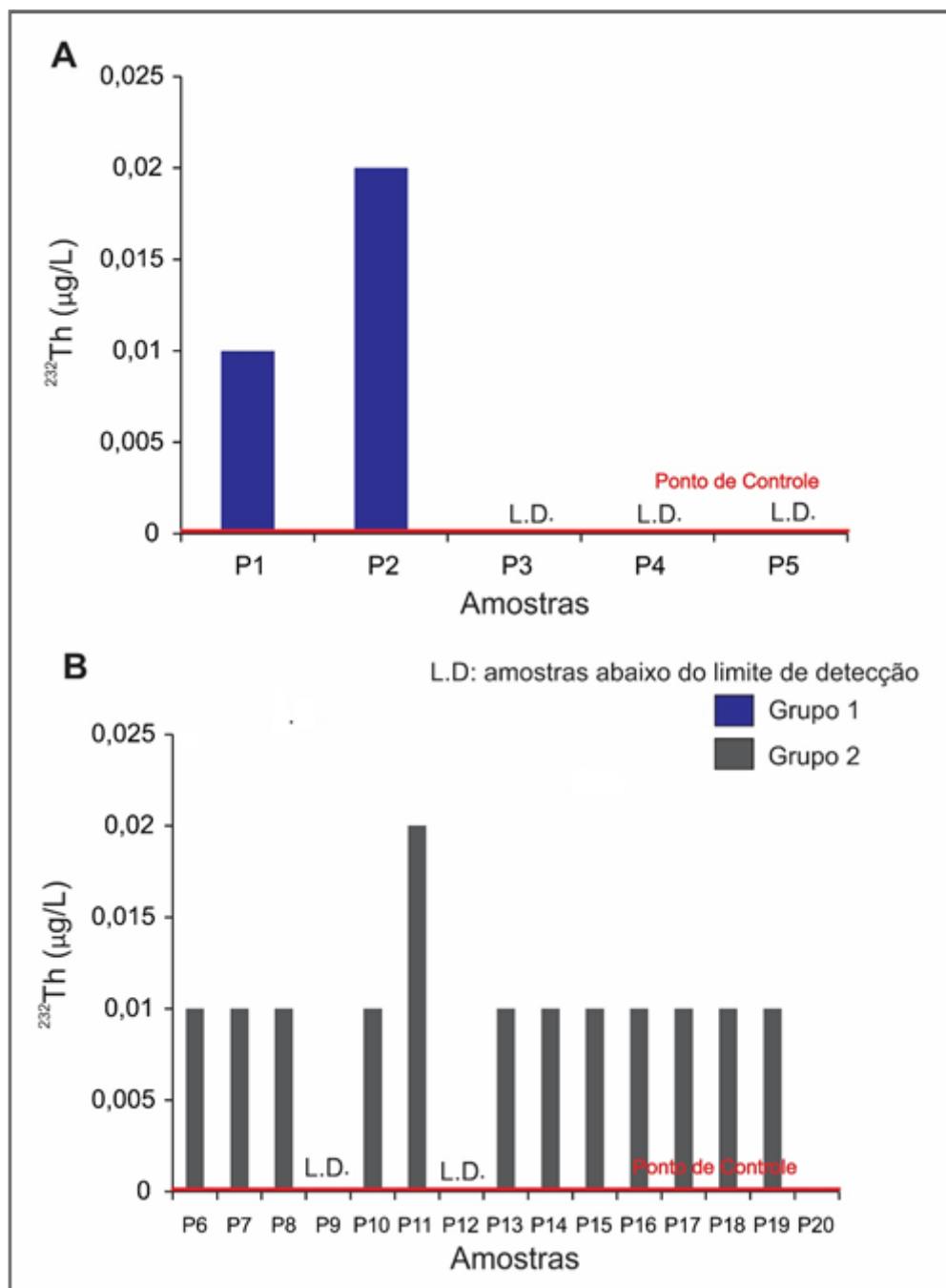
Figura 28 – Concentrações de ^{238}U em águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE)



Fonte: A Autora (2019).

Para o elemento químico tório (Apêndice 3), em grande parte das amostras a concentração ficou abaixo do limite de detecção de $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$. Apenas foi detectado concentração de $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ nos poços P2 e P11, ainda assim, esses valores ficaram muito próximos do limite de detecção. Não obstante, as concentrações de Th no ponto de controle também ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento. As baixas concentrações de Th em água eram esperadas devido à baixa solubilidade deste elemento químico em sistemas hidrológicos (BONOTTO, 2003).

Figura 29 – Concentrações de atividades de ^{232}Th águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE)



Fonte: A Autora (2019).

Apesar disso, nota-se uma diferença destes radionuclídeos quando comparados os dois grupos de amostras estabelecidos. As amostras pertencentes ao grupo 2 (com influência do fosforito uranífero) apresenta valores maiores quando comparados as amostras do grupo 1 (sem influência da camada de fosforito uranífero) (Figura 29). Esta observação sugere uma relação de origem destes radionuclídeos provenientes do fosforito uranífero, porém esta contribuição não foi efetiva uma vez que os valores em água apresentaram como baixos

quando comparados aos valores obtidos em rocha e bem abaixo dos limites de potabilidade radiológica estabelecidos pela Portaria 2914 do MS.

Comparando-se os teores de urânio e tório desta pesquisa com os teores encontrados em águas subterrâneas brasileiras, pôde-se observar que os valores obtidos foram inferiores ou estiveram nos limites inferiores das faixas dos valores publicados (Tabela 12).

Tabela 12 – Concentrações de urânio e tório em águas subterrâneas em várias localidades brasileiras, incluindo as estudadas nesta pesquisa (Olinda, PE)

Local	Urânio ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Referência
	Valor máximo	
Aquífero Beberibe – PE	1,8	Este trabalho
Caetitê – BA	89,5	Silva (2011)
Região dos Lagos – RJ	6,48	Almeida et al. (2004)
Belo Horizonte – MG	4,86	Ricardo (2012)

Local	Tório ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Referência
	Valor máximo	
Aquífero Beberibe – PE	0,02	Este trabalho
Águas da Prata – SP	0,49	Toneto (2017)
RMR-Belo Horizonte – MG	0,27	Faria (2013)

Fonte: A Autora (2019).

7.4.2 ^{226}Ra e ^{228}Ra em amostras da água subterrânea de Olinda

Os resultados da avaliação da qualidade do procedimento analítico das determinações de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de água a partir das análises de material de intercomparação do PNI/IRD (Rodada de abril 2017) estão na Tabela 13. A exatidão do valor obtido em relação ao valor de referência garantem a confiabilidade da determinação ^{226}Ra e ^{228}Ra pela técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso.

Tabela 13 – Valores obtidos de referência para a determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em amostras de água do PNI/IRD

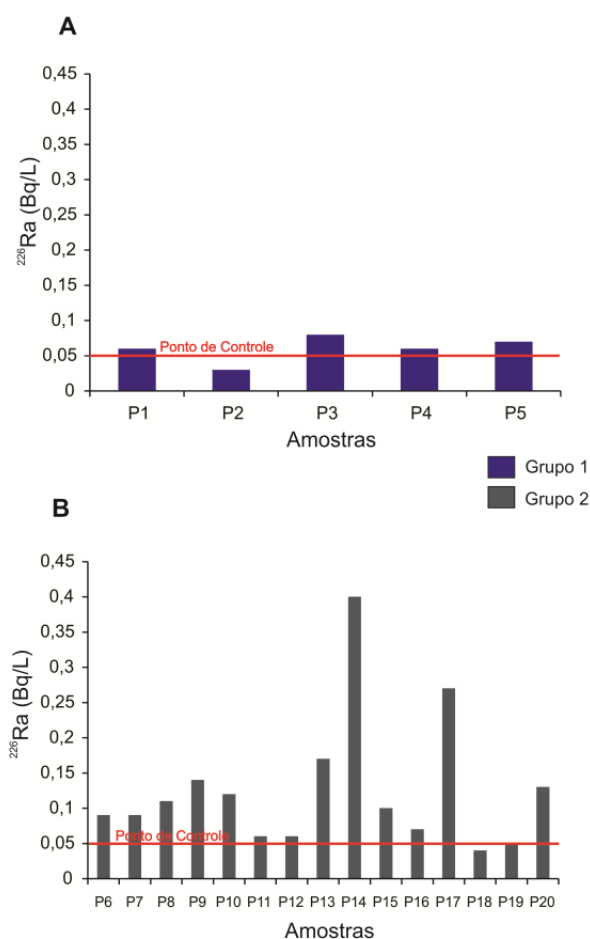
Rodada PNI	^{226}Ra (Bq.L^{-1})		^{228}Ra (Bq.L^{-1})	
	Valor Obtido	Valor de referência	Valor Obtido	Valor de referência
Abril/2017	$1,26 \pm 0,3$	$1,40 \pm 0,21$	$0,45 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,12$

Fonte: A Autora (2019).

As concentrações das atividades para ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas dos poços em estudo foram determinadas por Contador Proporcional de Fluxo Gasoso. Para ^{226}Ra , foram encontradas concentrações de atividades entre 0,08 e 0,17 Bq.L^{-1} (Figura 30). Enquanto, para

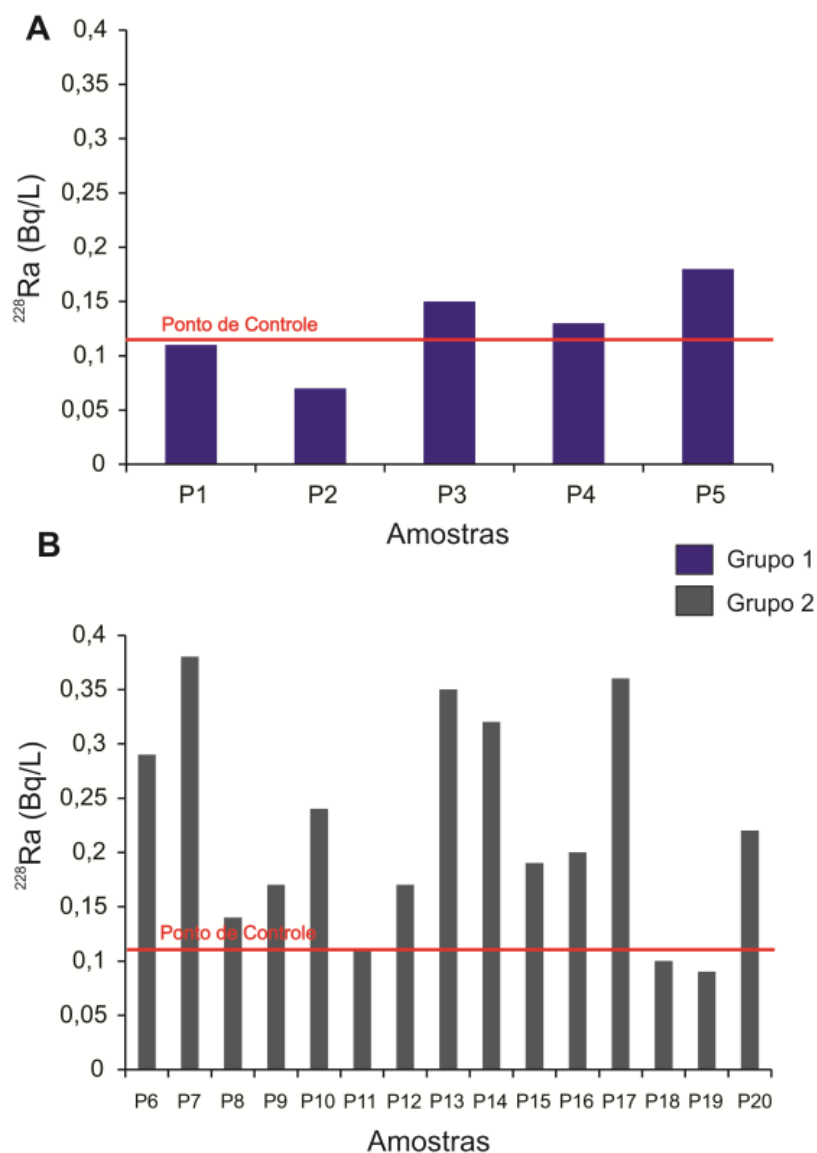
^{228}Ra , as concentrações de atividades estiveram entre 0,05 e 0,15 Bq.L⁻¹ (Figura 31). Sabendo-se que as águas do aquífero Beberibe percolam por fosforitos, rochas com teores elevados de urânio e tório, era de se esperar concentrações elevadas para os radionuclídeos (^{238}U e ^{232}Th) e seus descendentes (^{226}Ra e ^{228}Ra). Porém, as baixas concentrações encontradas na água para estes radionuclídeos, indicam que não há contribuição efetiva do tipo de rocha por onde essa água percola, na migração desses radioisótopos do rádio, ou de seus precursores (urânio e tório), da rocha para a água.

Figura 30 – Concentrações de atividades de ^{226}Ra em águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE)



Fonte: A Autora (2019).

Figura 31 – Concentrações de atividades de ^{228}Ra em águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE)



Fonte: A Autora (2019).

As concentrações das atividades encontradas nas amostras do ponto de controle para os dois isótopos do rádio estiveram próximas aos valores encontrados nas amostras do grupo 1, $0,04 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $0,11 \text{ Bq.L}^{-1}$ para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente. Enquanto no grupo 2, amostras de poços que atravessaram o fosforito, observa-se um discreto enriquecimento para as concentrações de rádio, sugerindo contribuição da rocha. Com relação ao risco oferecido, sabe-se que o ^{226}Ra é o mais crítico se considerado o consumo continuado de águas que contenha concentrações significativas ($>0,5 \text{ Bq L}^{-1}$) desse radionuclídeo, devido à combinação da sua longa meia-vida (1.602 anos) e seus efeitos radiológicos (processos carcinogênicos) (LAURIA et al, 2014).

Em estudo realizado por Amaral (2018) em poços do tipo amazonas ou cacimbas (com profundidades da ordem de até 3,0 metros), utilizadas na região fosfática de Paratibe-PE, área próxima a Olinda (área de estudo desta pesquisa), foram encontradas concentrações de atividades para ^{226}Ra entre 2,7 e 4,3 Bq L⁻¹, ou seja, de 5 a 8 vezes acima do limite máximo permitido para atividade alfa total em águas que é de 0,5 Bq L⁻¹ (BRASIL, 2011). Estes valores também acima das concentrações de atividade encontradas neste estudo 0,08 e 0,17 Bq.L⁻¹. O Aquífero Beberibe encontra-se em profundidade maior à profundidade dos poços do estudo de Amaral (2018), pode-se dizer que nesta área não está ocorrendo uma percolação de águas superficiais e/ou descendentes dos aquíferos que se encontram em camadas superiores ao Aquífero Beberibe, e portanto, não há migração efetiva do radionuclídeo encontrado nos aquíferos superiores para o Beberibe.

Comparando-se as concentrações de atividades dos isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra com as concentrações de atividade quantificadas em águas subterrâneas brasileiras (Tabela 14), os valores obtidos na presente pesquisa são inferiores ou estão nos limites inferiores dos resultados obtidos em outros trabalhos.

Tabela 14 – Concentrações de atividades de rádio 226 e rádio 228 em águas subterrâneas de várias localidades e as regiões brasileiras, incluindo o Aquífero Beberibe (Olinda, PE), estudado

Local	Faixa de concentração (Bq.L ⁻¹)		Autor
	^{226}Ra	^{228}Ra	
Aquífero Beberibe-PE	0,08 e 0,10	0,05 e 0,15	Este trabalho
Região dos lagos-RJ	<0,002 a 0,492	<0,01 a 1,50	Almeida et al. (2004)
São Paulo	<0,0022 a 0,235	<0,0037 a 0, 131	Oliveira (1993)
Aquífero Guarani-PR	0,03 a 1,49	0,0018 e 0,0073	Bonotto (2004)
Região Norte*	0,12	0,46	N=10
Região Nordeste*	0,087	0,1	N=44
Região Centro Oeste*	0,015	0,24	N=23
Região Sudeste*	0,087	0,21	N=234
Região Sul*	0,043	0,037	N=47

*Média por região

Fonte: A Autora (2019).

7.4.3 ^{222}Rn em amostras da água subterrânea de Olinda

As concentrações das atividades de ^{222}Rn foram determinadas nas águas dos poços pelo método de espectrometria de Cintilação Líquida. Os resultados apresentaram valores entre $2,4 \text{ Bq.L}^{-1}$ e 29 Bq.L^{-1} (Apêndice 1), estando 7 amostras com concentrações acima do nível máximo de 11 Bq.L^{-1} recomendado pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) para radônio em água potável. No entanto, os valores encontrados para o radônio estão abaixo da média das concentrações desse radionuclídeos encontrada em águas subterrâneas no Nordeste brasileiro, de acordo com o estudo realizado por Godoy et al (2006), cujos valores para essa e demais regiões foram compilados na Tabela 15.

Tabela 15 - Concentrações de ^{222}Rn para águas subterrâneas brasileiras

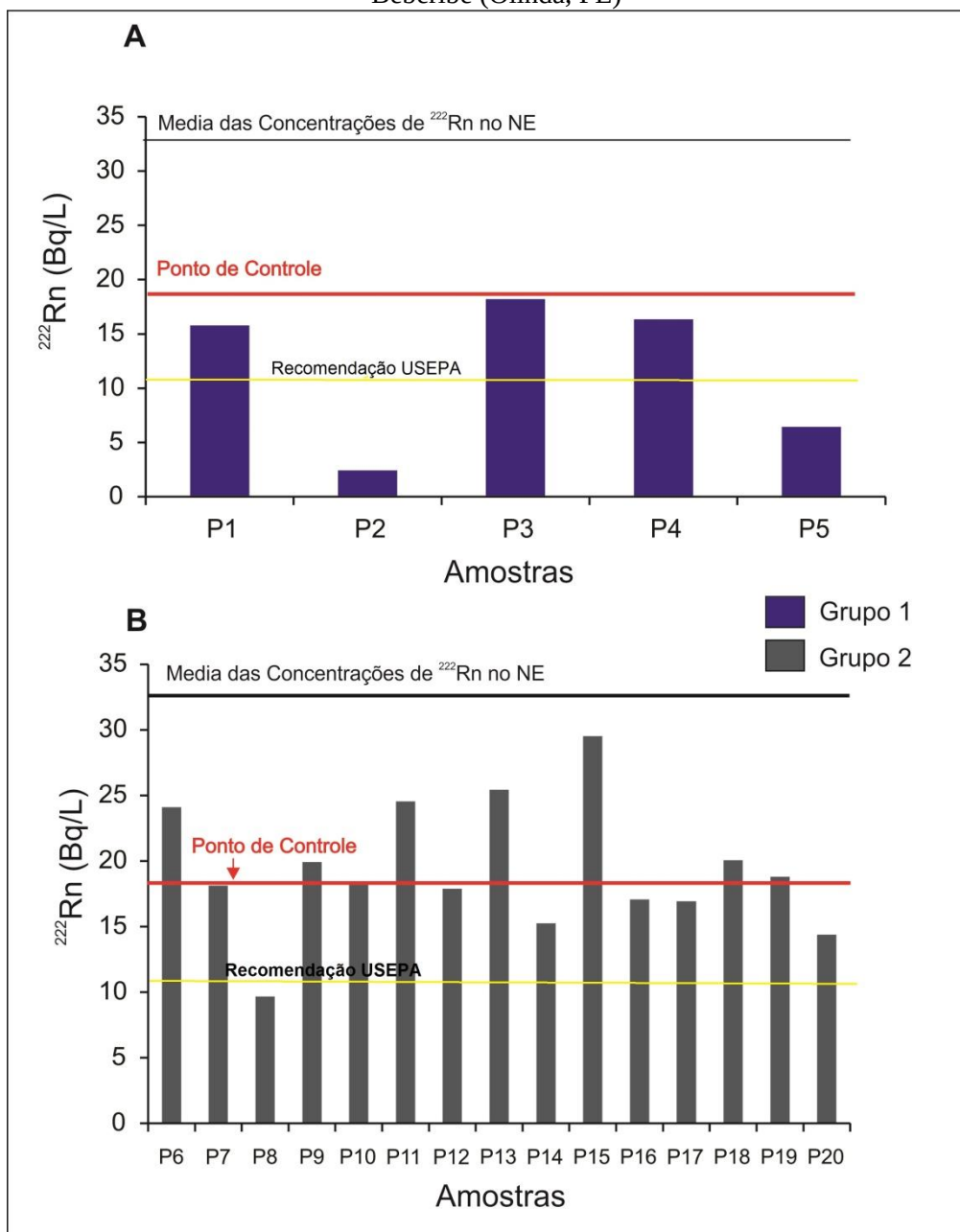
Região	N	Concentração de atividade (Bq.L)		
		Média	Mínimo	Máximo
Norte	10	80,6	<2,4	88,6
Nordeste	44	33,3	<1,2	52,5
Centro Oeste	23	43,8	<5	51,6
Sudeste	234	150	<1,2	3.542
Sul	47	229	<1,2	1.402

Fonte: Godoy et al. (2006).

Os resultados das concentrações de atividade de radônio nos poços de coleta, inclusive no ponto de controle, assim como os limite recomendado pela USEPA são mostrados na Figura 32.

Não houve distinções consideráveis para as concentrações de radônio entre os poços do Grupo 1 e 2. Poços com descrição litológica realizada pela COMPESA, formada apenas por arenitos, como exemplo poço P1 (Grupo 1) apresentaram concentração de ^{222}Rn de 16 Bq.L^{-1} , similar a concentração de 18 Bq.L^{-1} encontrado no poço P10 (Grupo 2), em que sua descrição litológica fazia referência à Formação Itamaracá e, possivelmente, à camada de fosforito uranífero. Assim, o radônio na água do poço P1 pode não ser originário da rocha que contém fosforito, pois rochas arenosas favorecem a migração do radônio proveniente de outras rochas em subsuperfície.

Figura 32 – Concentrações de atividades de ^{222}Rn em águas subterrâneas do Aquífero Beberibe (Olinda, PE)



Fonte: A Autora (2019).

As concentrações de ^{222}Rn , que são usualmente encontradas nesses tipos de amostras e ambientes, estão diretamente ligadas ao tipo de formação geológica da região. Isto, visto que os tipos de rochas que compõem esses substratos podem apresentar, em maior ou menor quantidade, minerais de urânio (e rádio, oriundo de seu decaimento radioativo), que são radionuclídeos progenitores do ^{222}Rn . Este gás pode se difundir e alcançar longas distâncias no aquífero (BONOTO, 2003).

Comparando-se também com o estudo realizado por Amaral (2018), em Paratibe-PE, área próxima a Olinda (área de estudo desta pesquisa), foram encontradas concentrações máximas de 74 Bq.L^{-1} . Essas cacimbas não apresentaram profundidade para alcançar o Aquífero Beberibe, sugerindo que há um enriquecimento dos teores de radionuclídeos nos aquíferos bastante superficiais ou rasos, do tipo freático, muito próximos da superfície do terreno, localizados acima do Aquífero Beberibe.

Os dois agrupamentos de poços tubulares operados pela COMPESA, conforme sistematização dessa pesquisa, apresentam projeto construtivo e de completação bastantes eficientes. São captações subterrâneas profundas que isolam as águas mais superficiais, incluindo as águas existentes nas demais formações geológicas sotopostas ao Aquífero Beberibe. No grupo 1 (PVC), isolando águas da Formação Barreiras, e grupo (Aço), principalmente das águas da Formação Itamaracá e, possivelmente, existentes no sistema cárstico dos calcários da Formação Gramame e ou Maria Farinha, cuja características físico – químicas são inapropriadas para consumo humano.

A legislação brasileira não contempla critérios mais específicos para o gás radônio e estabelece um valor máximo permitido para atividade alfa total em águas para consumo de $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$, considerando apenas os emissores alfa não gasosos (BRASIL, 2011).

Teores elevados de radônio em águas destinadas ao consumo humano podem indicar risco à saúde da população que faz uso dessas águas (UNESCAR, 2000). Porém, segundo a Organização Mundial de Saúde (2008), o risco devido ao radônio em água potável originado de águas subterrâneas é na maioria das vezes baixo quando comparado com o radônio inalado. Não é possível se correlacionar diretamente a concentração da atividade de radônio na água e o risco ao consumidor, devido à existência de processos como armazenamento, tempo e distância de distribuição, modo de uso da água, variação da temperatura, que influenciarão na difusão do gás radônio presente na água e, como consequência, as concentrações deste radionuclídeo possam ser reduzidas a níveis muito baixos entre a fonte de água e o ponto de consumo, de modo que não ofereçam riscos à população (WHO, 2018).

7.5 Estrôncio e Razão isotópica nas amostras de água e rocha

Conforme descrito anteriormente, as determinações das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e as determinações das concentrações de Sr foram realizadas por espectrometria de massa (ICP-MS).

O resultado obtido para a razão isotópica de estrôncio do material de referência NIST SRM 987 (*Strontium Carbonate Isotopic Standard*) foi 0,7229 com incerteza analítica de 3,7%, enquanto o valor de referência é 0,7103 com incerteza analítica de 0,037%, indicando que os resultados foram estatisticamente iguais em nível de 95% de confiança. Os resultados isotópicos para água subterrânea e rochas (arenitos com nódulos fosfáticos) são apresentados nas Tabelas 16 e 17, respectivamente.

Tabela 16 – Concentrações de estrôncio e da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas subterrâneas estudadas em Olinda (PE)

Amostra	Sr (mg.kg⁻¹)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
P1	0,173	0,7200
P2	0,158	0,7307
P3	0,122	0,7201
P4	0,129	0,7310
P5	0,593	0,7221
P6	0,122	0,7322
P7	0,346	0,7240
P8	0,201	0,6993
P9	0,368	0,7181
P10	0,542	0,7185
P11	0,085	0,6991
P12	0,130	0,7088
P13	0,545	0,7405
P14	0,030	0,7010
P15	0,852	0,7211
P16	0,080	0,7216
P17	0,040	0,6994
P18	0,276	0,7408
P19	0,272	0,7148
P20	0,165	0,7016

Fonte: A Autora (2019).

Os resultados da razão isotópica do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para rochas, variaram de 0,6992 a 0,7303, enquanto as concentrações de estrôncio nestas mesmas rochas variam de 389 a 812 mg.kg⁻¹, sugerindo composições diferentes nas amostras de rochas estudadas (Tabela 16).

Tabela 17 – Concentração de Sr e razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em amostras de rochas deste estudo, coletadas no Furo Estratigráfico furo OL-2-PE, do Projeto K-T

Amostra	Tipo de Rocha	Sr (mg.kg^{-1})	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
OL 1	Siltito	389	0,7071
OL 2	Siltito	431	0,7077
OL 3	Arenito fino	406	0,7116
OL 4	Arenito fino fosfático	592	0,7311
	Arenito médio com nódulos	643	
OL 5	fosfáticos		0,7121
	Arenito fino com nódulos	685	
OL 6	fosfáticos		0,7262
	Arenito médio com nódulos	727	
OL 7	fosfáticos		0,7250
	Arenito médio com nódulos	812	
OL 8	fosfáticos		0,6992
	Arenito médio com nódulos	719	
OL 9	fosfáticos centimétricos		0,7278
	Arenito médio à fino com	457	
OL 10	nódulos fosfáticos		0,7303

Fonte: A Autora (2019).

As razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas do Aquífero Beberibe apresentaram valor variando de 0,6991 a 0,7405, indicando que as águas desse Aquífero refletem a influência do litotipo (arenitos, fosforitos, carbonatos) predominante no qual elas percolam. As águas da maioria dos poços estudados apresentaram razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ acima de 0,71, similares à crosta continental e a ambientes como os de sedimentos continentais (FAURE, 1986). As águas que apresentam maior valor para razão isotópica se correlacionam a razão isotópica obtida para arenito (0,7330), sendo estes de origem detrítica. Por outro lado, as águas coletadas nos poços P8, P11, P12, P14, P17 e P20 apresentaram valores de razão isotópica de Sr próximos aos carbonatos (0,7084) (BANNER, 2004). As concentrações de estrôncio nas águas variaram de 0,03 a 0,82 mg.L^{-1} , sendo portanto valores inferiores aos reportados na literatura em águas subterrâneas em outras locais no Brasil (Tabela 18).

Tabela 18 – Concentrações de estrôncio em estudos de águas subterrâneas no Brasil

Local	Sr (mg L ⁻¹)	Referência
Aquífero Beberibe – PE	0,03 - 0,82	Este trabalho (2019)
Bragantina – PA	0,49 - 1,14	Bordalo et al. (2017)
Aquífero Bauru – SP	0,53 - 0,58	Crespi (2012)

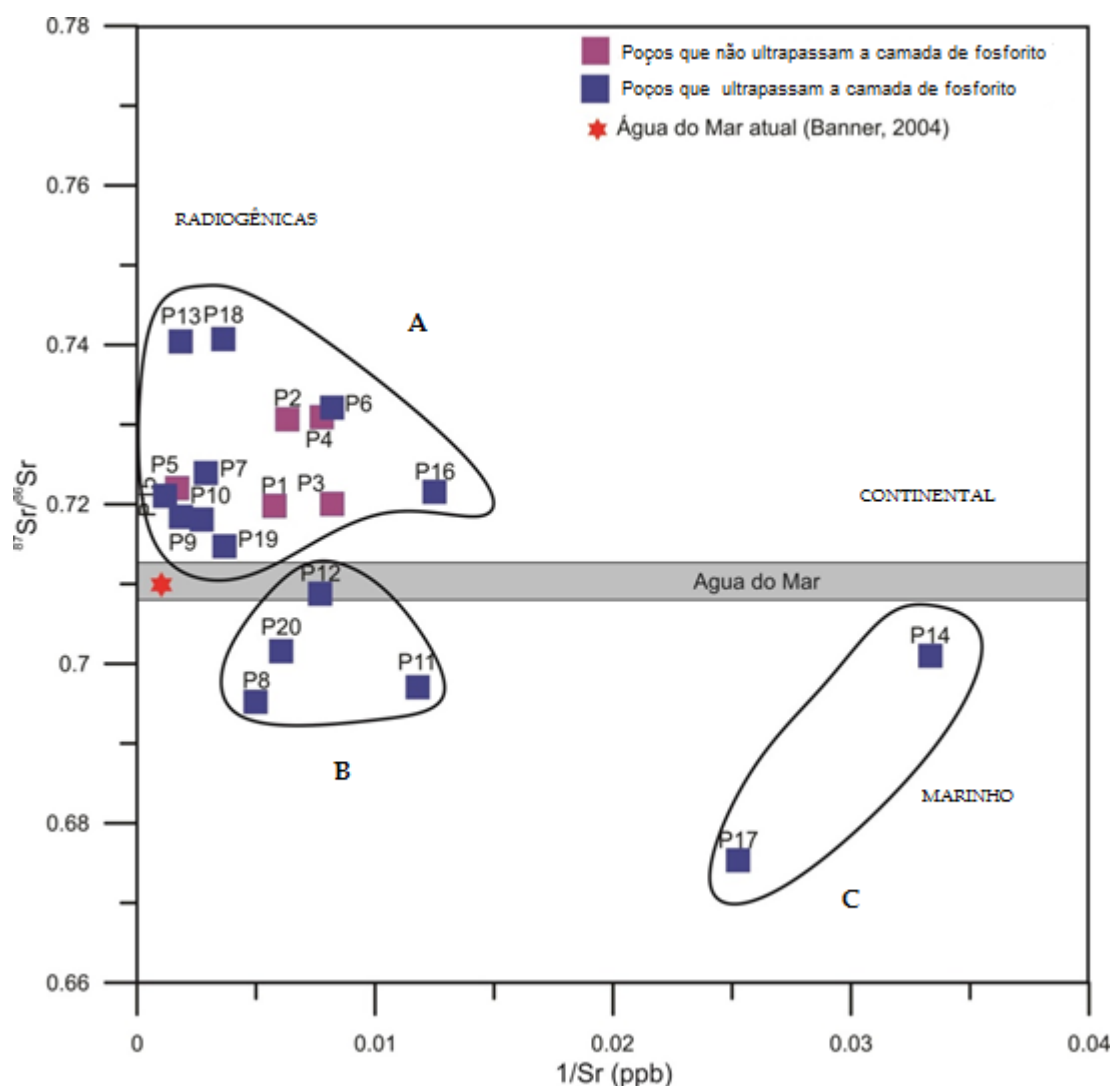
Fonte: A Autora (2019).

Analizando as razões isotópicas em relação aos diferentes litotipos estudados, observa-se que os siltitos (OL1 e OL2) apresentam razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ médias de 0,7074 (Tabela 16). Enquanto isso o ponto OL8, que apresenta teores elevados de fósforo e urânio, indicativo da fosforita, tem razão isotópica (0,6992) com valor mais próximo ao dos carbonatos (0,7084), concordando com os estudos de Kolodney e Luz (1992) onde foi mostrado que a razão isotópica de Sr de carbonato fluorapatita reflete aquela da água do mar. Os demais apresentaram razão isotópica representativas de rochas radiogênicas.

Os dados isotópicos foram ilustrados em um gráfico de dispersão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$, a fim de identificar as correlações existentes entre as águas dos poços de amostragem no Aquífero Beberibe como mostra a Figura 33. Neste gráfico, é possível identificar 3 assinaturas geoquímicas:

- Grupo com assinatura isotópica de origem continental ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,713$). Apresenta concentrações relativamente elevadas de Sr e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;
- Grupo com assinatura isotópica de origem marinha. Apresenta concentrações mais elevadas de Sr e menores razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;
- Grupo com assinatura isotópica marinha, com baixas concentrações de Sr.

Figura 33 – Gráfico de dispersão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ para as amostras de água



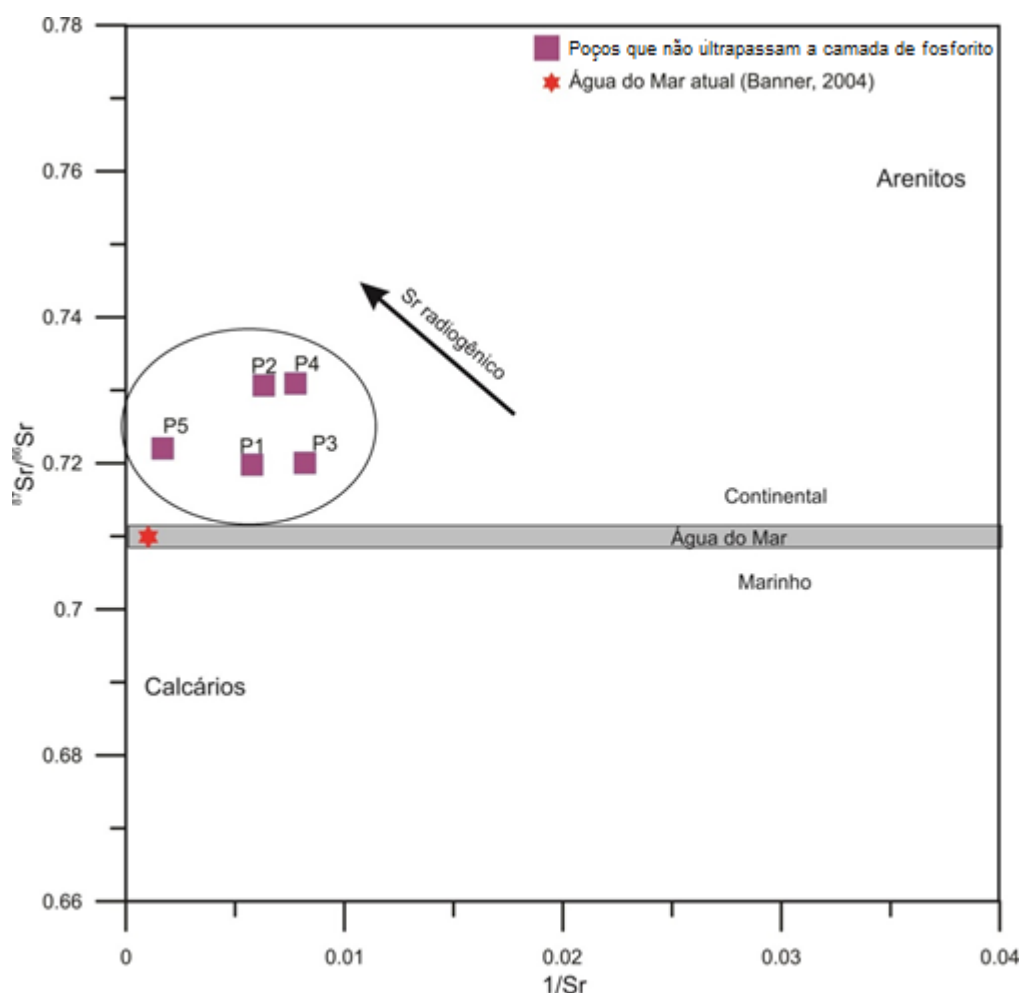
*Os campos Continental e Marinho são de acordo com Négrel (2004).

Destaca-se que, nas águas dos poços do subgrupo B, não foram observadas mudanças das razões isotópicas com a profundidade do primeiro filtro nos poços. Esta observação revela que as águas da zona profunda não refletem a composição geoquímica das rochas nestas profundidades de captação da água, e sim, a composição geoquímica adquirida ao longo do caminho de fluxo.

No subgrupo B, para as amostras de água de poços que possivelmente atravessam a camada de fosforito, observou-se razões isotópicas radiogênicas, não havendo interferência do fosforito na água. Desse modo, evidenciou-se que a posição e isolamento promovido dos filtros dos poços é eficiente para isolar as águas e não há efeito da drenância vertical.

Especificando o gráfico de dispersão só para as águas captadas nos poços do Grupo 1 (Figura 34), observa-se que todas as amostras apresentam valores mais radiogênicos, demonstrando uma assinatura correlacionada com rochas de arenito.

Figura 34 – Gráfico de dispersão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$, com amostras do Grupo 1



Fonte: A Autora (2019).

Estes resultados sugerem que existem duas fontes de Sr nas águas subterrâneas do Aquífero Beberibe: uma fonte radiogênica com relativa mais elevada contribuição, e uma contribuição menor de uma fonte de contribuição da apatita. Neste último caso, observa-se que amostras de águas de 4 poços (P8, P9, P11 e P12) apresentaram razão isotópica de estrôncio próximo ao encontrado nas rochas do tipo fosforito. Este dado corrobora com os resultados para urânio, que embora tenham sido encontrados concentrações abaixo do limite de potabilidade radiológica estabelecidos pela Portaria 2914 do MS, as amostras com

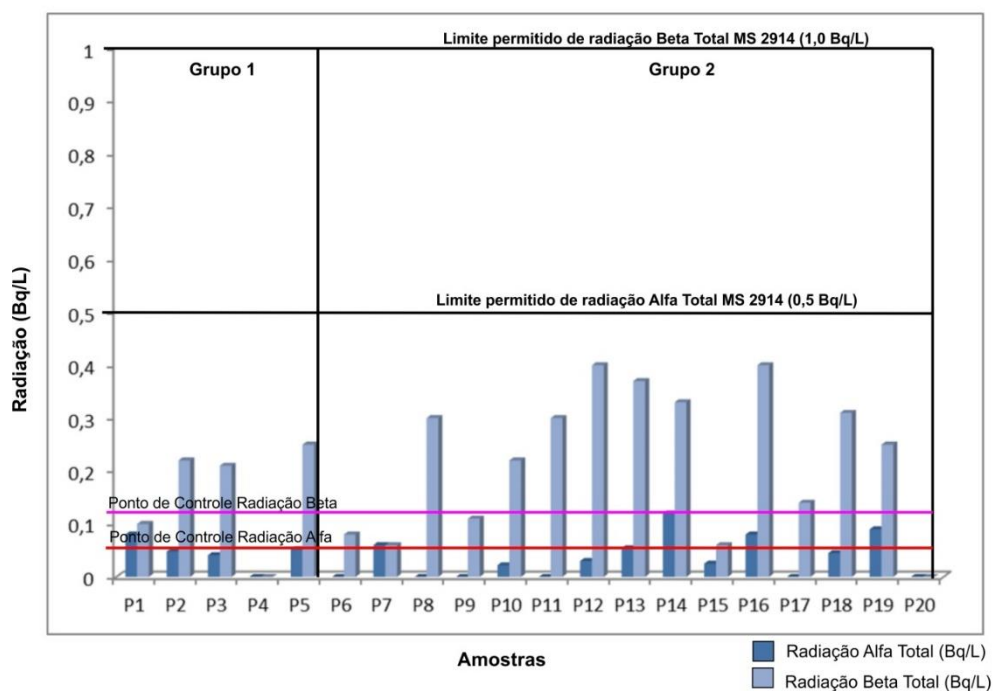
influência do fosforito uranífero, apresentam valores maiores quando comparados às amostras sem influência da camada de fosforito uranífero.

Ainda que as razões isotópicas de estrôncio evidenciem a influência da apatita em alguns pontos de amostragem no Aquífero Beberibe, as relativamente baixas concentrações de radionuclídeos encontradas e discutidas anteriormente, indicam que não ocorre migração efetiva de radionuclídeos para a água.

7.6 Potabilidade radiológica: alfa beta total em amostras da água subterrânea de Olinda

A potabilidade radiológica da água para consumo humano pode ser determinada por meio das medições alfa e beta totais, as quais possuem uma indicação dos níveis globais de atividade relacionados com os radionuclídeos naturais e artificiais, emissores alfa e beta (WHO, 2018). Para avaliação da qualidade das águas tratadas nesta pesquisa, quanto aos critérios de potabilidade, foram determinadas as atividades alfa total e beta total e comparadas aos limites estabelecidos pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), conforme mostra a Figura 35. As atividades alfa total determinadas nas amostras variaram de $0,022 \pm 0,004 \text{ Bq.L}^{-1}$ a $0,12 \pm 0,02 \text{ Bq.L}^{-1}$ e, para beta total, $0,08 \pm 0,02 \text{ Bq.L}^{-1}$ a $0,33 \pm 0,09 \text{ Bq.L}^{-1}$.

Figura 35 – Concentrações de atividades alfa beta total e os VMP's



Fonte: A Autora (2019).

Comparando-se os dados de atividade alfa e beta obtidos com os valores de radioatividade estabelecido pela portaria 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL,2011), todas as amostras de água do aquífero Beberibe analisadas neste trabalho encontraram-se abaixo dos limites de $0,5 \text{ Bq.L}^{-1}$ para atividades alfa total e 1 Bq.L^{-1} para beta total, e portanto, considerada própria para o consumo humano do ponto de vista radiológico.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A região estudada ocorre em uma área de presença do fosforito uranífero, cujos teores de radionuclídeos podem ser pronta ou fracamente dissolvidos na água, dependendo do radionuclídeo de interesse. Apesar de se ter verificado a presença dos radionuclídeos nas amostras de poços de água para abastecimento público, suas concentrações não são alarmantes, e estiveram dentro dos limites estabelecidos na legislação para potabilidade radiológica.

As concentrações de atividades elevadas de ^{222}Rn encontradas nas águas dos poços amostrados ficaram acima do nível máximo recomendado pela US EPA (*United States Environmental Protection Agency*). Isto aponta para a necessidade de monitoramento permanente dos poços dessa região quanto a este radionuclídeo especificamente. Recomenda-se o aprofundamento dos estudos, abrangendo amostragem espacialmente mais ampla e mais densa, bem como pesquisas em outras matrizes (solo e ar), além da monitoração da concentração do radônio ao longo da rede de distribuição de águas provenientes dos poços estudados, a fim de verificar a dispersão do radônio contido na água, no percurso da saída do poço até o consumidor. Ainda assim, a legislação brasileira não contempla critérios mais específicos para o gás radônio e estabelece um valor máximo permitido para atividade alfa total em águas para consumo de 0,1 Bq L, apenas de considerando os emissores alfa não gasosos.

O estudo geoquímico do Aquífero Beberibe, considerado a principal fonte de abastecimento de Olinda, foi de grande interesse para caracterizar os radionuclídeos presentes nas águas destinadas ao consumo humano, gerando para os órgãos públicos competentes e responsáveis por políticas públicas de saúde e bem-estar da população envolvida. Informações importantes sobre a qualidade das águas que são distribuídas à população e, a partir daí, promover discussões quanto a medidas preventivas e mitigadoras.

A relação da razão isotópica do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no sistema Rocha-Água também indicou uma contribuição da fonte do Sr como pertencente a camada de fosforito uranífero existente no topo da Formação Itamaracá. Entretanto os baixos valores existentes nas amostras de água indicam que esta dispersão das amostras de rocha para as amostras de água é ineficiente e inexpressiva. Além disso, a estrutura construtiva dos poços de exploração de água subterrânea no Aquífero Beberibe, operados pela COMPESA bem como a distância dos filtros em relação às camadas do fosforito tornam ainda mais seguro a captação de água subterrânea no Aquífero.

O estudo de Amaral (2018) corrobora com a afirmação acima, visto que, ao contrário dos resultados de concentrações de radionucléios encontrados no Aquífero Beberibe neste estudo, concentrações elevadas de radionuclídeos foram encontradas em águas coletadas de poços artesanais rasos (cacimbas) da mesma região deste estudo.

Assim, pode-se se concluir que as águas captadas dos poços estudados no Aquífero Beberibe no município de Olinda, se apresentam dentro dos padrões radiológicos permitidos pela legislação brasileira para águas de abastecimento público.

REFERÊNCIAS

- AIETA, E.M., SINGLEY, J.E., TRUSSEL, A.R., THORBJAMARSON, K.W., MCGUIRE, M.J. 1987. Radionuclides in drinking water: an overview. **Journal of American Water Works Association**, 79: 144-152.
- ALLEN-PRICE, E. D. 1960. Uneven distribution of cancer in West Devon with particular reference to the diverse water supplies. **Lancet**, 275: 1235 – 1238.
- ALMEIDA, R.M.R.; LAURIA, D. C. FERREIRA, A. C. 2004. Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, 73, (3): 323-334.
- AMARAL, D. S., 2018. **Radônio-222 e radionuclídeos associados em águas de poços e solos em áreas do fosforito uranífero da Região Metropolitana do Recife**. 2018. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018. 86p.
- APHA- American Public Health Association. 1998. **Standard Methods for determinations of Water and Wastewater**. 20 ed. New York,
- BANNER, J.L., 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to Earth surface processes and chemical stratigraphy. **Earth-Science reviews**, 65:141-194.
- BARBOSA, J.A., 2007. **A Deposição Carbonática na Faixa Costeira das Bacias da Paraíba e da Plataforma de Natal, NE do Brasil: Aspectos Estratigráficos, Geoquímicos e Paleontológicos**. 2007. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007. 278 p.
- BARBOSA, J.A., SOUZA E.M., LIMA FILHO, M.F., NEUMAN, V.H.M.L. 2004. A estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. **Estudos Geológicos**, 13: 89-108.
- BONOTTO, D. M. 2003. **Radioatividade nas águas da Inglaterra ao Guarani**. São Paulo: UNESP, 251 p.
- BONOTTO, D.M., 2004. Doses from ^{222}Rn , ^{226}Ra and ^{228}Ra in groundwater from Guarani aquifer, South America. **Journal of Environmental Radioactivity**, 76: 319 -335.
- BORDALO, A.O., MOURA, C.A.V., SCHELLER, T. 2007. Determinação da Composição isotópica de estrôncio em águas naturais exemplos de sua aplicação em águas subsuperficiais da zona costeira na região de Bragantina-PA. **Química Nova**, 30 (4): 821-827.
- BOURDON, B., TURNER, S., HENDERSON, G. M., LUNDSTROM, C. C. 2003, Introduction to U-series geochemistry. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, 52, (1): 1-21.
- BRASIL. **Estimativas da população 2017**. Brasília, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017. Disponível em: <https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2017/estimativa_dou.shtm>.

_____. **Portaria nº 2914 de 12/12/2011**. Brasília, Ministério da Saúde, 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.

_____. **Resolução CONAMA Nº 396/2008**. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>.

_____. **Resolução CONAMA Nº 357/2005**. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 2008. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>.

BULLEN, T.D., KRABBENHOFT, D.P., AND KENDALL, C., 1996. Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. (60). 1807-1821p.

CAMARGO, I. M. C. 1994. **Determinação da concentração dos isótopos naturais de urânio e tório em amostras de água**. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 90 f

CLARCK, I.; FRITZ, P. 1997. **Environmental isotopes in Hidrogeology**. New York, Lewis Publishers, 13p

COLLERSON, K.D.; ULLMAN, W.J.; JORGERSEN, T. 1988. Groundwaters with unradiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the Great Artesian Basin, Australia. **Geology**. 16, p 59-63.

CPRH – Governo do Estado de Pernambuco. 2005. **Estudo da Vulnerabilidade e Proposta de Proteção de Aquíferos da Faixa Costeira Norte de Pernambuco**. Relatório Final. 183p.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2015. **Carta de suscetibilidade a movimentos gravitacionais de massa e inundação município de Olinda –PE**. Rio de Janeiro. 1 mapa, color. Escala 1:20.000.

CRESPI, A. M., 2012. **Aplicação de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como traçadores de anomalias hidrogeoquímicas de bário no Sistema Aquífero Bauru no município Gália (SP)**. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 74 p.

DEMÉTRIO, J.G.A.; PAIVA, A.L.R.; FREITAS, D.A.; BATISTA, A.G.S. & CABRAL, J.J.S.P. 2013. Características hidrogeológicas das aluviões do rio Beberibe na área da bateria de poços no bairro de Caixa d'água, Olinda-PE. **Revista Águas Subterrâneas**, 27: 111-126.

DUARTE, E.W.& KRAUSS, L.A. 1978. **Projeto de Dimensionamento das Jazidas de calcário na Ilha de Itamaracá**. Instituto de Desenvolvimento de Pernambuco- CONDEPE, Recife.

EPA- Environmental Protection Agency. 1996. EPA 3052. **Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**.

FAURE, G. 1986. **Principles and applications of geochemistry: a comprehensive textbook for geology students**. Prentice Hall. 624p.

FERNÁNDEZ, Z. H; DOS SANTOS JUNIOR, J.A.; DOS SANTOS AMARAL, R. et al. 2017. EDXRF as an alternative method for multielement analysis of tropical soils and sediments. **Environmental Monitoring and Assessment**. 189 (9):447.

FISHER, R.S. 1998. Geologic and Geochemical Controls on Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Produced Water from Oil, Gas and Geothermal Operations. **Environmental Geosciences**, 5 (3): 139-150.

FREEZW, R. A., CHERRY, J. A., 1979. **Groundwater**. Prentice-Hall, New Jersey, 604 p.

FRISCHKORN, H.; HORN, P.; SANTIAGO, M. M. F.; MENDONÇA, L. A. R. Origem da água no lençol de Fortaleza. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 12., 2002, Florianópolis. **Anais [...]**. São Paulo: ABAS, 2002. p. 1-17.

FUKUMA, H. T., 2004. **Purificação de ácido fosfórico de Itaitia, Ceará**: remoção de tório e outras espécies químicas. Tese de Doutorado. USP, Piracicaba. 160p.

GODOY J.M., 1990, "Methods for Measuring Radium Isotopes: Gross Alpha and Beta Counting", Technical Reports Series No.310, **International Environmental Behaviour of Radium**, Vol.1, IAEA, Vienna, 205-221.

GODOY, J.M., GODOY, M.L., 2006. Natural radioactivity in Brazilian groundwater. **Journal of Environmental Radioactivity**, (85): 71-83.

GRAVES, P. R. 1990. Raman microprobe spectroscopy of uranium dioxide single crystals and ion implanted polycrystals. **Applied spectroscopy**, 44 (10): 1665-1667.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. 2009. **Princípios de análise instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman,

HORWITZ, E.P.; CHIARIZIA, R.; DIETZ, M.L. 1992 A novel strontium-selective extraction chromatographic resin, **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v.10, n. 2, p. 313-343.

IAEA. 2010, **Analytical methodology for the determination of radium isotopes in environmental samples**. Vienna: International Atomic Energy Agency, 74 p. Disponível em: http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/IAEA-AQ-19_web.pdf. Acesso em: outubro, 2016.

INMETRO. 2007. Instituto Nacional de Metrologia, **Normalização e Qualidade Industrial**. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos DQB-CGCRE-008.

KEGEL, W. 1955. **Geologia do fosfato de Pernambuco** - D.N.P.M., Div. Geol. Min., Bot 157: 54 p.

KITTOS, M.E. 2010. Development and intercomparison of a reusable radon-in-water standard in **Radiation Measurements** 45(2):231-233.

KNOLL, G.F. 1989. **Radiation Detection and Measurement**. New York, John Wiley, 2 ed., 754p.

KOLODNY, Y.; LUZ, B. 1992. Isotope signatures in phosphate deposits: Formation and diagenetic history. In: CLAUER, C. **Isotopic signatures and sedimentary records**. Springer, Heidelberg. 69-121p.

LAURIA, D. C.; MARTINS, N. S. F.; ZENARO, R. 2007. **Monitoração Radiológica Ambiental**. Rio de Janeiro, CNEN 1, 166

LAURIA, D.C.; LENE H. S.V.; FRANKLIN, M.R. **Radioatividade em água potável: Ocorrência, regulamentação e aspectos de proteção radiológica** / - 1. ed. – Rio de Janeiro: IRD, 2014. ISBN: 978-85-67870-00-7

LAWRIE, W. C., DESMOND, J. A., SPENCE, D.; ANDERSON, S.; EDMONDSON, C. 2000. Determination of radium-226 in environmental and personal monitoring samples. **Applied Radiation and Isotopes**, 53 (1-2): 133-137.

LIMA FILHO, M. F.; SOUZA, E. M. 2001. Marco estratigráfico em arenitos calcíferos do Campaniano da Bacia Paraíba: estratigrafia e significado paleoambiental. **Simp. Geol. Nord.** 19: 87-88.

LIMA FILHO, M.F. 1998. **Análise estratigráfica e estrutural da Bacia Pernambuco**. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 139p.

LIMA FILHO, M.F.; MONTEIRO, A.B; SOUZA, E.M. 1998. Carbonate sections of the Paraíba and Pernambuco basins, Northeastern Brazil: implications for the stages of opening of the Southern Atlantic Ocean. Alicante (Espanha) **15 Intern. Sedim. Congr.** 504-505.

LIMA, R.A. 1996. **Avaliação da dose na população da região urano-fosfática do Nordeste que utiliza os recursos hídricos da região**. Tese de Dotourado. IPEN-CNEN/USP, São Paulo, 178p.

MASSART, D.L. KAUFMAN, L. 1983. **The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis**. John Wiley & Sons, New York. 258p.

MABESOONE, J.M.; ALHEIROS, M.M. 1988. Origem da bacia sedimentar costeira Pernambuco-Paraíba. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, 18 (4): 476-482.

MENOR, E.A., DANTAS, J.R.A., SOBRINHO, A.C.P. 1977. Sedimentação Fosfática em Pernambuco e Paraíba: Revisão de Novos Estudos, Atas do VIII **Simpósio de Geologia do Nordeste**. 6: 1-27.

MOURA, C.R. 2007. **Ostracodes da transição entre as formações Itamaracá e Gramame Bacia Paraíba: Taxonomia, implicações paleoecológicas, paleoambientais e bioestratigráficas**. Dissertação de Mestrado, UFPE. Recife, 101p.

MOURA, I. A. 2018. **Confiabilidade da técnica do contador proporcional de fluxo gasoso para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 em água no CRCN-NE**. UFPE, Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, 71p.

NÉGREL, P.; GIRAUD, E. P.; WIDORY, D. 2004. Strontium isotope geochemistry of alluvial groundwater: a tracer for groundwater resources characterisation. Hydrology and Earth System Sciences Discussions. **European Geosciences Union**, 8 (5), 959-972.

OLIVEIRA, J. 1993, **Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da região de águas da prata**. Dissertação de Mestrado. IPEN-CNEN/USP, São Paulo, 82 p.

QUEIROZ, M.M.A., HORBE, A.M.C., SEYLER, P., MOURA C.A.V. 2009. Hidroquímica do Rio Solimões na região entre manacapuru e Alvarães –Amazonas- Brasil. **Acta Amazônica**, 39:943-952.

RICARDO, C. P. 2012. **Estudo de radionuclídeos naturais em águas de aquíferos da região metropolitana de Belo Horizonte**.-Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte, 79p

TAUHATA, L.; SALATI, I.P.A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A.R.; 2003. **Radioproteção e Dosimetria: fundamentos**. IRD/CNEN. Rio de Janeiro, R.J.: 345p.

SÁNCHEZ, A. M.; MONTERO, M. R., ESCOBAR, V. G.; VARGAS, M. J. 1999. Radioactivity in bottled mineral waters. **Applied Radiation and Isotopes**, 50: 1049-1055.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. Ed. São Paulo. Bookman, 2002, 836p

SILVA, L.S., 2011. **Avaliação da radioatividade natural em águas potáveis de superfície e subterrâneas da região de Caetité, BA**. Tese de Doutorado. IPEN-CNEN/USP, São Paulo 149p.

SOUSA, E. M.; LIMA FILHO, M. F. 2005. Marco Estratigráfico nos Arenitos Calcíferos (Formação Itamaracá) do Campaniano da Bacia Paraíba à Luz da Estratigrafia de Sequências. **Revista de Geologia**, 18 (1): 61-68.

SOUZA, E.M., 2006. **Estratigrafia da Sequencia Clástico Inferior (Andares Coniaciano-Maastrichtiano Inferior) da Bacia da Paraíba e suas implicações Paleoestratigráficas**. Tese de Doutorado, UFPE, Recife, 375p.

SOUZA, E.M., LIMA FILHO, M.F., NEUMANN, V.H.M.L., VILAR, H.P. 2002. Espectrometria gama e a estratigrafia do horizonte fosfático (Formação Itamaracá) na Bacia Paraíba, em Paulista (PE). **Estudos Geológicos**, 12: 13-23.

THOMAS, Robert. **Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners**. CRC press, N.Y., 2013

TONETTO, E.M.; BONOTTO, D.M. 2017. Mobilização de tório em águas subterrâneas de águas da prata, estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, 32 (3): 343-350.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Geological Society of America Bulletin**, 72, (2): 175-192.

UNESCAR 2000. **Sources and effects of ionizing radiation**. New York, v. 1. 566 p.

WHO. 2018. **Management of radioactivity in drinking-water**, World Health Organization. Geneva, Switzerland, World Health Organization. Disponível em: <http://www.who.int/iris/handle/10665/272995>.

_____. 2008. **Guidelines for Drinking Water Quality**, 4th edition. World Health Organization, Geneva, Switzerland. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/gdwq312.pdf.

**APÊNDICE A - DADOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS OBTIDOS PARA AS
AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DO OLINDA (PE)**

Amostra	Na⁺ (mg.L ⁻¹)	K⁺ (mg.L ⁻¹)	Ca⁺⁺ (mg.L ⁻¹)	Mg⁺⁺ (mg.L ⁻¹)	Cl⁻ (mg.L ⁻¹)	HCO₃⁻ (mg.L ⁻¹)	SO₄⁻ (mg.L ⁻¹)	CE (μ-mho/cm)	pH
P1	10,0	9,2	6,1	3,61	16,8	24,0	4,9	130,3	6,1
P2									
P3	16,0	10,0	1,3	1,4	13,83	21,6	4,7	126,7	5,6
P4									
P5	9,8	8,5	2,4	2,1	14,3	16	5,0	98,0	5,8
P6	16,0	11,0	1,6	1,4	15,7	22,6	5,2	101,2	5,9
P7	8,2	10,1	4,0	1,9	20,4	17,4	6,1	133,3	5,7
P8	12,0	7,7	41,8	25,3	14,8	253,0	8,2	207,0	8,0
P9									
P10	26,0	15,0	4,8	3,9	22,3	46	16,4	191,8	6,4
P11	12,6	11,3	2,7	2,2	13,6	33,3	8,3	110,7	6,4
P12	26,0	13,0	7,3	3,9	27,3	54,4	18,9	206,0	6,7
P13	32,0	15,0	6,5	3,9	22,9	63,4	19,3	206,0	6,5
P14									
P15	22,0	12,6	6,7	3,3	22,4	60,9	10,4	178,4	6,5
P16	12,2	12,3	7,0	3,5	14,7	42,2	8,8	160,7	6,6
P17	13,4	16,8	9,9	6,9	25,0	53,0	18,0	219,2	6,6
P18									
P19	20,8	10,3	4,2	1,7	15,8	50,8	10,6	182,0	6,2
P20	17,8	6,8	25,6	15,9	20,1	170,8	15,6	342,0	7,3

Amostra	²²⁶Ra	²²⁸Ra	²³⁸U	²³²Th	²²²Rn	alfa	beta
	(Bq.L ⁻¹)	(Bq.L ⁻¹)	(μg.L ⁻¹)	(μg.L ⁻¹)	(Bq.L ⁻¹)	(Bq.L ⁻¹)	(Bq.L ⁻¹)
P1	0,06	0,11	0,37	0,01	15,77	0,08	0,10
P2	0,03	0,07	0,47	0,02	2,44	0,05	0,22
P3	0,08	0,15	0,70	<L.D.	18,19	0,04	0,21
P4	0,06	0,13	0,91	<L.D.	16,34	<L.D.	<L.D.
P5	0,07	0,18	0,88	<L.D.	6,44	0,05	0,25
P6	0,09	0,29	0,67	0,01	24,09	<L.D.	0,08
P7	0,09	0,38	0,99	0,01	18,11	0,06	0,06
P8	0,11	0,14	0,51	0,01	9,66	<L.D.	<L.D.
P9	0,14	0,17	0,01	<L.D.	19,9	0,02	0,11
P10	0,12	0,24	0,55	0,01	18,31	<L.D.	0,22
P11	0,06	0,11	1,04	0,02	24,52	0,03	0,3
P12	0,06	0,17	0,53	<L.D.	17,88	0,05	0,4
P13	0,17	0,35	0,82	0,01	25,41	0,12	0,37
P14	0,40	0,32	1,23	0,01	15,24	0,03	0,33
P15	0,10	0,19	1,82	0,01	29,49	0,08	0,06
P16	0,07	0,20	0,81	0,01	17,05	<L.D.	0,40
P17	0,27	0,36	<L.D.	0,01	16,92	0,05	0,14
P18	0,04	0,10	1,26	0,01	20,05	<L.D.	0,31
P19	0,05	0,09	1,01	0,01	18,79	0,09	0,25
P20	0,13	0,22	0,03	<L.D.	14,36	<L.D.	<L.D.
L.D.	0,027 Bq.L ⁻¹	0,012 Bq.L ⁻¹	0,01 μg.L ⁻¹	0,01 μg.L ⁻¹	0,01 Bq.L ⁻¹	0,02 Bq.L ⁻¹	0,06 Bq.L ⁻¹