

DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra E ^{222}Rn EM ÁGUAS MINERAIS DA REGIÃO DE ÁGUAS DA PRATA

Joselene de Oliveira, Barbara Paci Mazzilli,
Maria Helena O.Sampa e Bernadete L.R.Silva

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049
05508-900, São Paulo, SP, Brasil

ABSTRACT

Concentration levels of ^{226}Ra and ^{222}Rn have been analysed in most of the mineral spring waters available in the Aguas da Prata region, which is located in the Poços de Caldas plateau, one of the biggest weathered alkaline intrusions of the world. In this plateau can be found many health resorts based on springs of thermal and mineral waters. The Aguas da Prata spring waters show a large variety of composition. It has been observed bicarbonates, carbonates and sulphates salts in these mineral waters. The ^{226}Ra was determined by gross alpha counting of a $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ precipitate. The measurement was carried out in a low background gas flow proportional counter. The ^{222}Rn concentrations were determined by liquid scintillation method. Concentrations up to 1822 mBq/L for ^{226}Ra and 217 Bq/L for ^{222}Rn have been observed in waters with low level of soluble salts. Waters which present high levels of carbonate and sulphate salts showed maximum values of 254 mBq/L for ^{226}Ra and 27 Bq/L for ^{222}Rn . This behaviour is mainly due to the physicochemical properties of these radionuclides in water as well as to the lithologic structure of the aquifers.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a determinação dos isótopos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th em matrizes ambientais tem tido ampla aplicabilidade. Os resultados obtidos nestas linhas de pesquisa tem contribuído principalmente para um melhor entendimento dos processos geológicos que ocorrem na crosta terrestre, dos processos de transporte em sistemas rocha-água e do comportamento físico-químico destes radionuclídeos em ambientes variados.

A importância relativa dos processos físicos de recuo alfa e dos processos químicos de troca iônica, adsorção e precipitação no controle do comportamento destes radionuclídeos tem sido muito estudada e as duas maiores fontes de incertezas observadas em sistemas rocha-água são decorrentes do desconhecimento de parte dos sólidos do aquífero e da composição total da solução.

Neste trabalho será apresentado um estudo no qual foram determinadas as concentrações de ^{226}Ra e ^{222}Rn em amostras de água mineral radioativa da cidade de Águas da Prata. Os resultados obtidos foram correlacionados com a composição química das águas das fontes e com a litologia do local, previamente estudadas por outros autores.

Em Águas da Prata foram estudadas dez fontes: Vilela, São Bento, Platina, do Padre, Paiol, do Balneário Teotônio Vilela, Prata Antiga, Prata Nova, Prata Radioativa e Vitória.

Segundo trabalhos já desenvolvidos referentes à caracterização do clima da região ^[1] pela análise dos dados de temperatura, índice de chuvas, evaporação e umidade relativa, entre outros, ficou definido que o tipo climático fundamental da área é o tropical, aparecendo como segundo tipo o subtropical, ambos entretanto, com duas estações bem definidas: das chuvas (outubro à março) e das secas (abril à outubro). A temperatura média de Águas da Prata é de 20 ± 5 °C e a média das chuvas encontra-se acima de 1500 mm/ano.

Quanto à temperatura, as águas das fontes Paiol, Platina e Vitória podem ser consideradas hipotermiais, pois apresentam temperaturas um pouco acima da média anual da região. As demais fontes são classificadas quanto à temperatura das águas como frias.

Quanto à surgência, as fontes de Águas da Prata podem ser divididas em dois grupos ^[2]. O primeiro é constituído das fontes que surgem de diabásios e rochas vulcânicas, que se localizam nos vales e nas baixadas, cujas águas emergem de fissuras por movimento ascendente; estas águas parecem ter uma origem profunda, responsável pela sua mineralização. O segundo grupo é constituído por águas de fontes que surgem de arenitos, que se encontram em locais mais elevados, nos quais a água emerge através de falhas, fraturas no arenito ou no contato do arenito com o solo; estas águas parecem ter origem superficial e são pouco mineralizadas.

Dentre as fontes estudadas, as que estão litologicamente relacionadas com arenitos são a fonte Vilela, a fonte Prata Radioativa e a fonte São Bento; as demais fontes encontram-se associadas à rochas alcalinas e de origem vulcânica.

Quanto ao pH, as águas das fontes também podem ser divididas em dois grupos: as águas que apresentam pH mais baixo, ao redor de 5, são provenientes de fontes que surgem de arenitos e aquelas com pH ao redor de 7 são provenientes de rochas alcalinas ou diabásios.

Com relação à condutividade, as águas que surgem de arenitos apresentam baixa condutividade, refletindo, portanto, sua baixa salinização; estas águas podem ser classificadas quanto ao teor de elementos dissolvidos, como oligominerais. As águas que surgem de rochas alcalinas e diabásios apresentam condutividade elevada e são muito mineralizadas; estas águas são classificadas quanto ao teor de sais dissolvidos como bicarbonatadas sódicas e como bicarbonatadas sódicas e sulfatadas.

COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram realizadas, no período de junho de 1992 à julho de 1993, seis coletas de água mineral radioativa em Águas da Prata nas fontes anteriormente relacionadas, durante as estações climáticas correspondentes ao inverno, primavera, verão e outono. A data das coletas foi estipulada de acordo com a estação climática correspondente com o objetivo de verificar uma possível variação nas concentrações de ^{226}Ra e ^{222}Rn presentes nestas águas, decorrente das mudanças sazonais.

Para a determinação da concentração de ^{226}Ra , as amostras foram coletadas em galões de polietileno com capacidade para 10 litros, que foram previamente acidulados com HNO_3 6N de maneira que o pH final da amostra de água contida no recipiente fosse $\leq 1,5$. Este procedimento foi adotado com a finalidade de evitar possíveis perdas por adsorção dos radionuclídeos a serem determinados. No laboratório de radioquímica, as amostras foram concentradas por meio de evaporação, com redução de volume de 5L para 1L e analisadas em duplicata como será descrito no item subsequente.

Para a determinação da concentração de ^{222}Rn nas amostras de água, uma alíquota de 10mL foi adicionada diretamente a um recipiente para cintilação contendo 10mL da solução cintiladora Aquasol®, agitando-se vigorosamente o conjunto para que se obtivesse uma mistura homogênea. Do mesmo modo que para ^{226}Ra , as amostras foram analisadas em duplicata. Estas amostras foram mantidas a baixa temperatura até sua chegada ao laboratório com a finalidade de evitar possíveis perdas por volatilização.

Durante cada coleta, mediu-se sempre a temperatura e o pH das amostras de água nas diversas fontes.

MÉTODOS

A determinação de ^{226}Ra foi realizada por meio da medida da atividade alfa total de um precipitado contendo rádio, o $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, num detector proporcional de fluxo gasoso de baixo "background" [3]. Esta técnica é vantajosa pois apresenta um limite inferior de detecção muito baixo, aproximadamente 2,2 mBq/L para ^{226}Ra , sendo adequada para a quantificação deste radionuclídeo em amostras ambientais na qual o mesmo está presente em concentrações muito baixas ou como traço.

A separação radioquímica é realizada adicionando-se à amostra de água carregadores de bário (20 mg) e de chumbo (20 mg) e, em seguida, ácido sulfúrico à quente. O precipitado de sulfato de bário contendo chumbo e rádio é solubilizado em meio EDTA/ NH_4OH . Com a adição de ácido acético glacial, ajusta-se o pH da amostra para a faixa 4,5-5,0, precipitando somente o $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, enquanto o chumbo permanece complexado com o EDTA no sobrenadante. O precipitado é filtrado à vácuo e o rendimento químico do processo é determinado gravimetricamente [4].

Para a determinação da atividade alfa total, as amostras podem ser medidas a partir de 21 dias da data de precipitação, tempo suficiente para que se estabeleça o equilíbrio entre o ^{226}Ra e seus filhos e para que as contribuições dos outros isótopos de rádio emissores alfa ^{223}Ra e ^{224}Ra sejam nulas [5].

A determinação da concentração de ^{222}Rn nas amostras de água foi realizada pelo método de detectores líquidos de cintilação [6]. Este método baseia-se na dissolução ou dispersão homogênea da amostra, cuja concentração de ^{222}Rn e descendentes se deseja determinar, em uma solução cintiladora constituída por um ou mais solutos fluorescentes dissolvidos em um solvente orgânico. Após a agitação, obtém-se uma amostra homogênea que é medida em um espectrômetro de cintilação líquida, no qual é determinado finalmente o espectro energético do ^{222}Rn . O limite inferior de detecção do método de detectores líquidos de cintilação para ^{222}Rn é cerca de 0,18Bq/L.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 apresenta a média aritmética das concentrações de ^{226}Ra e de ^{222}Rn determinadas nas águas das fontes estudadas durante o período de junho de 1992 à julho de 1993.

As médias aritméticas das concentrações obtidas variaram de $3,0 \pm 1,1$ até 1822 ± 267 mBq/L para ^{226}Ra , sendo o menor valor observado nas águas da fonte Platina, de composição bicarbonatada sódica e sulfatada e o maior valor observado na fonte Vilela, cuja composição química da água é oligomineral.

As médias aritméticas das concentrações de ^{222}Rn determinadas neste trabalho variaram de $1,3 \pm 1,1$ até 217 ± 9 Bq/L, sendo o menor valor observado nas águas da fonte do Padre, de composição bicarbonatada sódica e o maior valor na fonte São Bento, de composição oligomineral.

Com relação à composição química das águas estudadas, observou-se que as águas das fontes oligominerais apresentaram as maiores concentrações médias de ^{226}Ra e de ^{222}Rn . Neste caso, a presença de ^{226}Ra e de ^{222}Rn pode ser explicada pelo fato destas fontes estarem associadas a arenitos que contém cerca de 0,30% de U_3O_8 ¹⁷¹. Assim, pode-se dizer que nestas águas o mecanismo predominante de transferência do rádio e do radônio da rocha para a água é o de recuo do produto filho durante o decaimento alfa, uma vez que estas águas são pouco mineralizadas e o período de contato da água com a rocha é curto.

TABELA 1. Média aritmética da concentração de ^{226}Ra e ^{222}Rn nas fontes de água mineral de Águas da Prata.

Fonte	^{226}Ra (mBq/L)	intervalo de concentração (mBq/L)	^{222}Rn (Bq/L)	intervalo de concentração (Bq/L)
Vilela	1822 ± 267	1430 - 2223	125 ± 15	104 - 131
São Bento	1370 ± 82	1294 - 1485	217 ± 9	210 - 223
Paiol	4,5 ± 3,7	<LID - 10,7	5,8 ± 0,4	5,3 - 6,3
Padre	5,7 ± 3,3	<LID - 11,4	1,3 ± 1,1	<LID - 2,3
Platina	3,0 ± 1,1	<LID - 4,4	3,8 ± 3,3	0,9 - 7,2
Prata Nova	52,1 ± 8,7	42,5 - 63,6	27,0 ± 3,5	22,3 - 30,4
Prata Antiga	166 ± 23	126 - 182	3,8 ± 1,4	2,6 - 5,7
Prata Radioativa	44,5 ± 6,8	32,9 - 49,1	12,0 ± 3,4	7,7 - 15,5
Vitória	254 ± 54	159 - 316	8,0 ± 5,9	4,3 - 18,6
Balneário Teotônio Vilela	61,7 ± 23,1	22,6 - 87,7	5,8 ± 3,5	1,2 - 10,4

Nota: LID = limite inferior de detecção

Segundo a literatura ¹⁸¹, sabe-se que o rádio é mais solúvel em águas que apresentam pH muito baixo ou muito alto que naquelas com pH intermediário. Este fato foi confirmado no presente trabalho, no qual as águas oligominerais com pH ao redor de 5,0 apresentaram as maiores concentrações de ^{226}Ra e de ^{222}Rn .

O Ra^{+2} é moderadamente solúvel na água natural, mas a presença de um alto teor de sulfato favorece a sua remoção da água a partir da formação de cristais mistos de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ ou ainda, em águas com muito carbonato, o rádio é removido como $(\text{M},\text{Ra})\text{CO}_3$. Esta pode ser uma explicação para o fato de as concentrações de ^{226}Ra e de ^{222}Rn serem menores nas águas das fontes bicarbonatadas sódicas e sulfatadas. Deve-se acrescentar que no caso destas águas o mecanismo predominante para o transporte de ^{226}Ra das rochas para a solução são as reações químicas, uma vez que as mesmas são muito mineralizadas e apresentam um período de contato rocha-água relativamente maior, pois a circulação nestes aquíferos é mais lenta.

Alguns autores observaram que com o aumento da temperatura da água subterrânea diminui a concentração de rádio em solução ¹⁹¹, porque geralmente as águas mais quentes apresentam alta concentração de íons sulfato. Este fato foi observado no presente trabalho, no qual as águas bicarbonatadas sulfatadas, principalmente as das fontes Platina e Paiol, consideradas hipotermiais, foram as águas que apresentaram as concentrações mais baixas de ^{226}Ra .

Baseados nos dados obtidos ao longo de um ano de estudo pode-se dizer que com relação à variação sazonal das concentrações de ^{226}Ra e de ^{222}Rn , as concentrações diminuíram durante a estação chuvosa (verão), como consequência da diluição das águas das fontes pelas águas das chuvas.

REFERÊNCIAS

- [1] SZIKSZAY, M. Hidrogeoquímica das fontes de Águas da Prata, Estado de São Paulo: origem, classificação e caracterização. São Paulo, 1981. (Tese de livre-docência. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo). v.1.
- [2] SZIKSZAY, M., SAMPA, M.H.O. Variação da radioatividade nas águas das fontes da estância de Águas da Prata. Bol.Inst.Geocien. , 13 :p.25-42, 1982.
- [3] OLIVEIRA, J. Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da região de Águas da Prata. São Paulo, 1993. (Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.).
- [4] INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA. DEPARTAMENTO DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA AMBIENTAL. Manual de Procedimentos Analíticos. IRD/CNEN, Rio de Janeiro, 1987.
- [5] GODOY, J.M., SCHUTTELKOPF, H. Considerations about the ^{226}Ra gross alpha counting determination. J.Radioanal.Nucl.Chem.Art. , 3(2):p.329-335, 1987.
- [6] SAMPA, M.H.O. Estudo e desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de radioatividade natural em águas. São Paulo, 1979. (Dissertação de mestrado. Instituto de Energia Atômica. IEA-DT-130).
- [7] LONGO, O.W. Águas radioativas no Estado de São Paulo. Rev.Inst.Geocien. , 19:p.27-48, 1967.
- [8] BENES, P., OBDRZALEK, M., CEJCHANOVA, M. The physicochemical forms of traces of radium in aqueous solutions containing chlorides, sulphates and carbonates. Radiochem.Radioanal.Lett. , 50 (4):p.277, 1982.
- [9] CADIGAN, R.A., FELMLEE, J.K. Radioactive springs geochemical data related to uranium exploration. J.Geochem.Explor. , 8 :p.381-395, 1977.