

### 3 GEOQUÍMICA DOS RADIONUCLÍDEOS

#### 3.1. Elementos Radioativos Naturais

Os membros das séries radioativas encontram-se envolvidos em processos de transmutação em que são formados elementos de características físico-químicas completamente diferentes, segundo a Figura 2. Num sistema fechado, sem interações com outros componentes ambientais, as séries são encontradas em equilíbrio radioativo, isto é, as atividades de todos os radionuclídeos da série são iguais. No entanto, em ambientes abertos, as características físico-químicas dos radioisótopos são responsáveis pelo estabelecimento do desequilíbrio radioativo; características físicas e químicas diferentes resultam em comportamentos diferentes no ambiente.

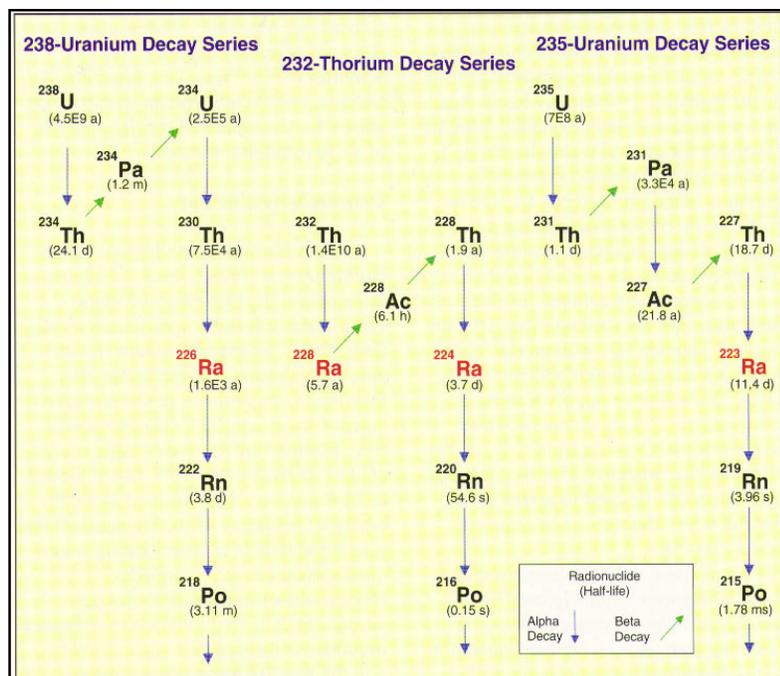


Figura 2: Séries de decaimento do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  com os respectivos isótopos de rádio destacados. (Adaptado de Rama e Moore, 1996).

Embora o tório seja mais abundante na crosta terrestre do que o urânio (Th: 10 mg kg<sup>-1</sup>, U: 3 mg kg<sup>-1</sup>), em água doce o tório é geralmente encontrado em concentrações inferiores às do urânio. Em água do mar, as concentrações de tório são da ordem de 10<sup>-5</sup> µg L<sup>-1</sup>; em águas superficiais e subterrâneas as concentrações encontram-se entre 0,01 e 1 µg L<sup>-1</sup>. Na água do mar, o urânio é encontrado em concentrações de cerca de 3 µg L<sup>-1</sup> e nas águas subterrâneas estes valores são entre 0,1 e 10 µg L<sup>-1</sup> (Lauria, 1999).

Em estuários, é observado o aumento da concentração de urânio em relação à água doce. Para Moore (1980), este aumento é atribuído à liberação do urânio do material particulado sedimentado; a liberação pode ser causada ou pela redução do Fe, que dissolve as partículas óxicas nas quais o urânio está ligado, ou pela alta alcalinidade da água, que induz a dessorção. Subsequentemente, a complexação com carbonato trará o urânio para a coluna d'água.

Em estuários, o principal mecanismo observado é o de adsorção em material particulado; o tório, produzido por decaimento do <sup>238</sup>U (<sup>234</sup>Th) e do <sup>228</sup>Ra (<sup>228</sup>Th), é rapidamente removido da coluna d'água (Moore, 1980).

### 3.2. Química do Rádio

Como um elemento alcalino terroso, o Ra tem uma química relativamente simples, controlada por processos de coprecipitação e adsorção superficial. O efeito da adsorção do Ra, bem como seu carreamento por argilas e óxidos hidratados, em sedimentos são bem conhecidos: o Ra exibe uma afinidade tão alta por partículas sólidas que, não havendo competição entre cátions divalentes, é quase completamente adsorvido.

Em estuários, vários trabalhos apontam para a dessorção de Ra do material particulado e de sedimentos. A dessorção do rádio, neste sistema, é atribuída ao aumento da força iônica da água (Lauria, 1999).

Existem quatro isótopos de Ra ocorrendo naturalmente no meio ambiente, são eles <sup>223</sup>Ra, <sup>224</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra, e <sup>228</sup>Ra. Com tempos de meia-vida curta, o <sup>224</sup>Ra ( $t_{1/2} = 3,7$  dias) e o <sup>223</sup>Ra ( $t_{1/2} = 11,4$ ) são traçadores ideais para estudo de processos que ocorrem até uma escala de tempo de dias, conforme citado anteriormente. O <sup>228</sup>Ra ( $t_{1/2} = 5,7$  anos) e o <sup>226</sup>Ra ( $t_{1/2} = 1,6 \times 10^3$  anos) são isótopos de rádio de meia-vida longa, os quais têm sido utilizados como traçadores para processos de mistura estuarina e oceânica.

A razão de rádio adsorvido no sedimento de fundo e rádio dissolvido nas proximidades da água varia inversamente com a força iônica da solução. Assim, a maior parte do rádio carregado pela água do rio está adsorvida em partículas enquanto que a maior parte do rádio em água salina está dissolvida. Como a água do rio mistura-se com a água do mar, o rádio é rapidamente desorvido de partículas suspensas, pois a força iônica aumenta e a concentração de partículas diminui.

O  $^{230}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 7,5 \times 10^4$  anos) e  $^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 1,4 \times 10^{10}$  anos) são os respectivos pais do  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ , e estão fortemente adsorvidos às partículas em água doce e salina. Quando as partículas das quais o rádio se desorve, são depositadas, os isótopos de rádio começam a se regenerar de seus respectivos pais. Devido à grande diferença em suas constantes de decaimento, a atividade de  $^{228}\text{Ra}$  é inicialmente regenerada aproximadamente 280 vezes mais rapidamente que a atividade de  $^{226}\text{Ra}$  (Krest, Moore, Rama, 1999).

A mistura entre água do rio e água do mar em um estuário está associada com vários processos químicos, físicos e biológicos. As propriedades de mistura da água em um estuário são controladas pela força iônica, pH, composição química, floculação, remoção de organismos e adsorção ou desorção de constituintes, os quais podem influenciar fortemente o fluxo de espécies químicas para o oceano (Lee et al., 2005).

### 3.3.

#### **Comportamento Conservativo dos Isótopos de Rádio**

Em sua totalidade, águas costeiras apresentam níveis relevantes de atividade dissolvida de quatro isótopos de rádio, provenientes de processos de desorção da superfície de partículas, bem como da contribuição de águas subterrâneas submarinas enriquecidas com esse radionuclídeo, segundo mostra a Figura 3.

Ocorre sistematicamente um mecanismo de compensação dinâmico, de tal forma que a contribuição de rádio nas proximidades da costa é balanceada por fluxos de cada um de seus isótopos em direção ao mar aberto.

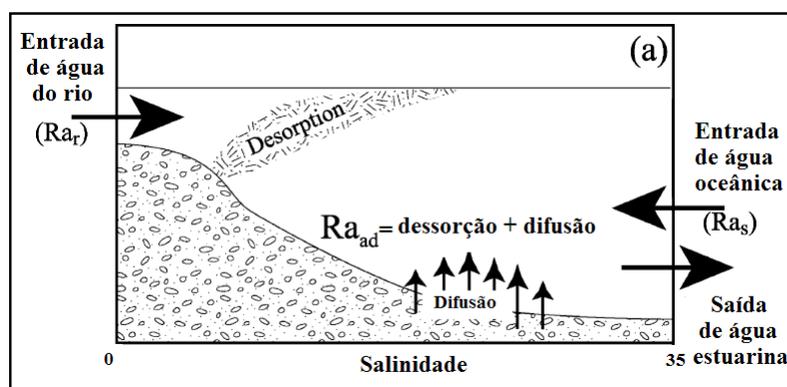


Figura 3: Representação esquemática da atividade de um isótopo de Ra no estuário como uma função da salinidade. (a) Isótopos de Ra em um estuário ( $Ra_e$ ) originários de rios ( $Ra_r$ ), do oceano ( $Ra_o$ ), e processos adicionais ( $Ra_{ad}$ ) como dessorção de partículas e difusão de sedimentos. (Adaptado de Lee et al., 2005).

Embora dois desses isótopos ( $^{223}\text{Ra}$  e  $^{224}\text{Ra}$ ) decaiam completamente antes de poderem alcançar a margem continental, os demais praticamente não decaem ( $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ ). Essas diferenças nas taxas de decaimento são altamente significativas, sendo responsáveis por limitações na utilização de modelos descritivos do comportamento hidrodinâmico, à medida que restringem informações à cerca do movimento e da mistura de águas na plataforma continental.

Todos os isótopos de rádio citados apresentam a possibilidade de utilização como traçadores, uma vez que, ao mesmo tempo em que são conservativos, ou seja, permanecem na massa d'água sem se precipitar, mantêm constantes seus níveis de aporte no decorrer do período necessário para o desenvolvimento de um experimento com esse objetivo. No caso específico dos isótopos de meia-vida curta ( $^{223}\text{Ra}$  e  $^{224}\text{Ra}$ ), a minimização de seus níveis de ocorrência em função do decaimento em curto prazo é compensada por seu aporte contínuo na massa d'água a partir dos sedimentos ricos em isótopos de tório nas imediações, promovendo uma regeneração quantitativa a curto prazo.

A movimentação dos elementos dissolvidos na massa d'água, sejam eles traçadores ou não, dá-se em função dos processos inerentes à própria movimentação da massa d'água, quais sejam, difusão e advecção.

A avaliação das atividades de  $^{226}\text{Ra}$  e de  $^{228}\text{Ra}$  serve para determinar a importância relativa de cada processo. Caso ocorra predominância do processo

difusivo na distribuição desses isótopos em direção ao alto-mar, o gráfico da atividade *versus* distância apresentará uma função de proporcionalidade inversa. Por outro lado, ocorrerá uma deflexão vertical, caso a advecção seja o parâmetro dominante no processo. O sentido da deflexão será definido pelo sentido do próprio processo advectivo, de forma que a advecção em direção ao alto mar e em direção à costa definirá encurvamentos positivos e negativos no gráfico, respectivamente.

Segundo Moore et al. (2008), a variação da concentração ou atividade ( $A$ ) de um traçador não reativo e conservativo ao longo do tempo ( $t$ ) e em função da distância ( $x$ ), tendo a margem costeira como referencial, pode ser expressa como um balanço dinâmico entre difusão concêntrica e advecção. Entretanto, a utilização de traçadores que correspondam a isótopos de meia-vida curta requer a inclusão de um termo adicional relativo a seu decaimento:

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A$$

onde  $K_h$  é o coeficiente de difusão de eddy e  $\omega$  é a velocidade advectiva. Tanto o  $\omega$  quanto o  $K_h$  são fatores comuns a todos os traçadores conservativos, inclusive todos os isótopos de rádio.

Neste caso específico da Bacia do Rio Paraíba do Sul, efeitos laterais são ignorados neste modelo unidimensional e a distribuição dos isótopos é predominantemente controlada pelo efeito difusivo podendo, portanto, a advecção líquida ser desprezada. Em decorrência desse fato e das meias-vidas curtas de ambos, a equação anterior pode ser simplificada, omitindo-se o componente da advecção:

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \lambda A$$

Neste caso, as condições de contorno são:

$$A = A_0 \text{ para } x = 0$$

$$A \rightarrow 0 \text{ quando } x \rightarrow \infty$$

Se  $K_h$  é constante e o sistema está em estado de equilíbrio estacionário:

$$A_x = A_0 \exp\left(-x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}\right)$$

onde  $A_x$  é a atividade a uma distância  $x$  da costa,  $A_0$  é a atividade a uma distância nula da costa.

$$\ln(A_x) = \ln(A_0) - x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}$$

sendo a inclinação igual a  $\sqrt{\lambda/K_h}$ .

Desta forma, empregando os isótopos de rádio de meia-vida longa, em sistemas costeiros, é possível verificar quais os mecanismos de mistura estão presentes. E, quando a difusão for o mecanismo dominante, os isótopos de meia-vida curta permitem a determinação do coeficiente de difusão.

Partindo-se da premissa de que o  $K_h$  apresenta um valor constante e de que o sistema está submetido a um processo regenerativo contínuo quanto ao aporte dos traçadores, é possível ter uma estimativa de  $K_h$  a partir da utilização de um gráfico de  $\ln {}^{223}\text{Ra}$  ou de  ${}^{224}\text{Ra}$  em função da distância em relação à costa, conhecidos os valores de atividade para a distância  $x$ .

$$\ln A_x = \ln A_0 - x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}$$

### 3.3.1. Idade dos Isótopos de Rádio ( ${}^{223}\text{Ra}$ e ${}^{224}\text{Ra}$ )

Segundo Dulaiova e Burnett (2008), idades aparentes de rádio podem ser calculadas usando uma razão de um isótopo de rádio de meia-vida curta. A aproximação supõe que o rádio é adicionado de uma fonte com uma composição isotópica fixa e que a troca nesta razão ocorre unicamente por decaimento radioativo. Como a massa d'água se move longe de sua fonte, o  ${}^{224}\text{Ra}$  decai mais rapidamente que o  ${}^{223}\text{Ra}$ .

Supondo que o rio fornece ao estuário uma composição isotópica constante de rádio pelo menos durante um período comparável à vida média eficaz da razão de atividade  ${}^{224}\text{Ra}/{}^{223}\text{Ra}$  (7,8 dias), pode-se estimar a idade aparente do rádio na água como a seguir:

$$\left( \frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_{obs} = \left( \frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_i \frac{e^{-\lambda_{224}t}}{e^{-\lambda_{223}t}}$$

onde  $\left( {}^{224}\text{Ra}/{}^{223}\text{Ra} \right)_{obs}$  e  $\left( {}^{224}\text{Ra}/{}^{223}\text{Ra} \right)_i$  representam as razões de atividade observada e inicial do rádio, e  $\lambda_{224}$  e  $\lambda_{223}$  são as constantes de decaimento de  ${}^{224}\text{Ra}$  e  ${}^{223}\text{Ra}$ , respectivamente. A equação pode ser rearranjada para calcular o  $t$  o qual representa a “idade do rádio”, ou seja, o tempo desde que o rádio foi adicionado à água:

$$t = \ln \frac{\left( \frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_i}{\left( \frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_{obs}} * \frac{1}{\lambda_{224} - \lambda_{223}}$$

A idade de rádio aparente ( $t$ ) é uma idade da massa d'água que é derivada baseada na razão  ${}^{224}\text{Ra}/{}^{223}\text{Ra}$  a qual é um resultado do decaimento radioativo e mistura de várias massas d'água.