Gamametria de Solos da Bacia do Rio Buquira

Alice Rivera

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF/MCT Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 22290-180 – Urca, Rio de Janeiro, Brasil

Abstract:

Natural radioactivity found in rocks and its evaluation have been frequently used for studies of environmental geochemistry, particularly those of detection and control of pollutants and the consequent changes in environment after antropic interferences. In this work natural radioactivity in fourty nine soil samples in the basin of Buquira river, at the northeast region of state of S. Paulo has been analised and measured with a Ge-HP gamma ray spectrometer. A table with the most relevant results found in rocks is shown and discussed.

INTRODUÇÃO

Elementos radioativos naturais são encontrados em rochas e a determinação de seus teores pode fornecer dados adicionais sobre as características dessas rochas. Em particular ⁴⁰K, ²³²Th e ²³⁸U desempenham um papel predominante no estudo das rochas da crosta terrestre, devido à abundância inicial desses elementos e ao valor de suas respectivas meias-vidas, sendo possível detecta-los por espectrometria gama diretamente através de seus descendentes.

A radioatividade natural das rochas tem sido objeto de numerosos estudos, tanto no Brasil como no exterior, visando aplicações em várias áreas de geociências, especialmente em geocronologia (Amaral & Kawashita, 1967; Sighinolfi & Sakai, 1977; Ivanovitch & Harmon, 1982; Mantovani *et al*, 1985). Vários estudos de radioatividade de solos têm sido publicados (Pliler & Adams, 1962; Moreira-Nordemann & Sieffermenn, 1979; Szabo & Rosholt, 1982; Rivera, 1987)

Até período relativamente recente os estudos nessa área tinham como objetivo a reciclagem natural dos elementos, seu tempo de residência (Rivera, 1981), balanços geoquímicos, a interação oceano-atmosfera-continente. Procurava-se, enfim, determinar o comportamento natural dos elementos químicos no nosso planeta, em função do contexto natural apresentado pelos diferentes ecossistemas e das características ambientais próprias da região.

A intensificação das atividades humanas em geral, e em particular, as de caráter industrial, trouxe como conseqüência a alteração do meio ambiente, incluindo modificações na composição química da atmosfera e da hidrosfera, assim como a poluição dos solos. Surgiu, então, uma nova área de estudos, hoje em destacado desenvolvimento: a geoquímica ambiental. Assim, além dos estudos geoquímicos até então desenvolvidos nos moldes clássicos, passou-se também a efetuar trabalhos relativos à detecção e controle da poluição e às modificações decorridas no meio ambiente em conseqüência de interferências de caráter antrópico.

Dentro desse contexto foi realizado um estudo geoquímico (Moreira-Nordemann, 1993) na região Nordeste do Estado de São Paulo, Vale do Rio Paraíba do Sul. Para esse estudo foi escolhida a bacia hidrográfica banhada pelo Rio Buquira e seus afluentes integrantes da grande bacia do Rio Paraíba do Sul que banha os estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro, desaguando na fronteira dos estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro.

Essa bacia foi escolhida para ser estudada do ponto de vista geoquímico por ser representativa da região Valeparaibana, porque a densidade populacional é baixa, não abriga indústrias e por apresentar condições geoclimáticas bem representativas da região sudeste/litorânea do Brasil.

Para esse estudo foram coletadas amostras de solos, rochas, água de rio, nascentes, chuvas, com a finalidade de se efetuar um "balanço geoquímico" tanto pelo interesse acadêmico quanto pelo ambiental.

O propósito era o de verificar o comportamento dos íons na natureza e em particular os do Na, Ca, K, Mg e Cl. Também foram incluídos nesse trabalho análises de SO_4^{2-} , NO_3^{-} e NH_4^{++} para utilizá-los como indicadores das condições ambientais da bacia, pois embora essa bacia seja destituída de indústrias, pouco povoada ou vítima de quaisquer agentes poluidores, ela faz parte de uma das regiões mais industrializadas do país.

Feito o diagnóstico ambiental verificou-se que a região constitui um potencial hídrico importante, que está havendo uma entrada muito significativa de $SO_4^{2^-}$, NO_3^- e NH_4^+ , via atmosfera, que estes íons estão sendo retidos pelo poder tampão dos solos porque nem o rio nem as nascentes liberam a quantidade destes íons para a atmosfera.

Feito o balanço geoquímico que se revelou positivo para o *Na*, *Ca*, *K*, *Mg* e Cl^- e negativo para o SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ concluiu-se que, embora a bacia receba a carga de poluição atmosférica das cidades que a circundam, ela é um potencial hídrico para a região. A quantidade de nascentes disponível é um reservatório para o futuro.

Como também foram coletadas amostras de solos e rochas, resolveu-se estender as análises geoquímicas através de medidas de elementos radioativos naturais.

Estas análises podem nos permitir ter uma idéia do comportamento dos elementos nos diferentes tipos de rochas, sua formação, processos físico/químicos aos quais foram submetidos, mas sobretudo indicar a formação e diversificação da crosta terrestre, da qual dependemos e na qual sobrevivemos.

A BACIA DO RIO BUQUIRA

A bacia do Rio Buquira está situada a nordeste do Estado de S. Paulo, $22^{0}50 - 23^{0}10$ Lat. S e $45^{0}38 - 46^{0}$ Long. W. Fig. 1. Ela integra a 6^{a} zona hidrográfica do Estado de São Paulo, segundo classificação da CETESB, correspondente à bacia do Rio Paraíba do Sul do qual o Buquira é afluente .

Essa bacia tem uma superfície de 406,30 Km², é montanhosa, com altitudes variando entre 1400 m (nascente) e 575 m (confluência com o Paraíba do Sul) sendo que 80% da superfície da bacia apresenta uma altitude entre 600 e 800 m. A nascente do rio está situada nos contrafortes da Serra da Mantiqueira em Monteiro Lobato (Serra de São Benedito) e à jusante em S. J. dos Campos (Bairro Buquirinha). A região é pouco habitada e as principais atividades nela desenvolvidas são a agropecuária e o lazer. O Rio Buquira é afluente do Rio Paraíba do sul, em cujo vale ocorre uma intensa industrialização.

O quadro geológico da região é constituído de rochas de idade pré-cambriana, representadas por migmatitos, com ocorrências localizadas de granitos e granulitos, e aluviões de idade quaternária. O manto de intemperismo do substrato geológico apresenta espessuras, em geral, superiores a 10 m. Os principais tipos de solo aí encontrados são o latossolo vermelho-amarelo (álico e distrófico) e podzólico vermelho-amarelo.

As nascentes, relativamente abundantes na área, ocorrem no contato manto de intemperismo/rocha sã e/ou nos setores com acentuada ruptura do perfil topográfico. Juntamente com os poços escavados no manto da rocha decomposta, constituem os principais mananciais utilizados pela população local.

METODOLOGIA

ESPECTROMETRIA GAMA

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram analisadas por espectrometria gama no espectrômetro gama de alta resolução e baixo ruído de fundo do Laboratório de Fracas Radioatividades do CBPF.

A espectrometria gama é um método muito usado em laboratórios de medidas nucleares. Em geral é um método simples e rápido de medidas de radionuclídeos naturais e artificiais em solos. O caráter multi-elementar e não destrutivo dessa técnica torna-a superior, em muitos casos, aos métodos radioquímicos tradicionais, geralmente longos e dispendiosos.

O espectrômetro gama do CBPF utiliza um detetor de germânio hiper-puro instalado, juntamente com o criostato, dentro de uma blindagem tipo castelo de chumbo de alta pureza, destinada a proteger o detector e as amostras da radiação ambiente.

A blindagem do tipo castelo, pesando aproximadamente 15 ton. com paredes laterais, fundo, teto e base, constituídas respectivamente, de dentro para fora, por uma placa de cobre de 1 mm de espessura, blocos de 5 cm de ferro e 15 cm de chumbo ultra puro, proporciona uma efetiva redução do ruído de fundo em todas as faixas de energia. A Fig. 2 mostra em detalhe a fotografia do "castelo" de chumbo. Vale ressaltar que esse tipo de espectrômetro, por suas especificidades, é o único atualmente existente no Brasil e, até onde alcança nosso conhecimento, em toda a América Latina.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram medidas 10 amostras de rochas e 39 de solo, num total de 49 amostras

Para todas as amostras, tanto de rochas como de solo, a determinação de seus teores foi feita por espectrometria gama em laboratório.

Cada amostra foi pesada, depois colocada em um frasco cilíndrico de plástico de aproximadamente 250 ml, de 6,5 cm de diâmetro e 8,0 cm de altura, do mesmo tipo do usado para o padrão, a fim de garantir a mesma geometria de contagem.

Os frascos foram então hermeticamente fechados para evitar a perda de Torônio e Radônio, e deixados permanecer em repouso por aproximadamente 45 dias antes de serem medidos, para que os isótopos de vida curta alcançassem o equilíbrio com seus nuclídeos pais.

Para as medidas das concentrações dos radionuclídeos nas amostras foi usado um detector de Germânio hiper-puro (Ge-HP) da marca EG&G ORTEC, do tipo coaxial (de 50 cm³ de volume ativo), de eficiência relativa de 10%. Sua resolução a meia altura é de 1,80 KeV para o pico de 1,33 MeV do Co-60 e de 0,7 Kev para o pico de 60 KeV do Am-241.

O detector é acoplado a uma eletrônica padrão igualmente da marca ORTEC, e a um analisador multicanal de até 8192 canais, associado a um microcomputador PC.

Cada amostra foi contada por 16 horas e seus espectros gravados em disquete para posterior análise

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho serão discutidos somente os resultados nas medidas das amostras de rocha, estando o estudo das amostras de solo ainda em fase de conclusão devido ao grande número delas e à maior complexidade dos fatores que interferem na análise dos solos.

As rochas coletadas na Bacia do Rio Buquira são provenientes de pedreiras ativas e inativas da região. São 8 amostras de rochas sãs. O conjunto de análises aqui apresentado é interessante porque são raros esses dados de radionuclídeos em rochas do Brasil.

Do ponto de vista geológico é válido notar que esta bacia é essencialmente composta de granitos e migmatitos e é bastante homogênea.

A TABELA 1 mostra os resultados das medidas por espectrometria gama obtidas para o K-40 e para os radionuclídeos pertencentes às séries radioativas naturais do Urânio e do Tório nas rochas. O erro estimado em todas as medidas é de 1 σ .

TABELA 1

Atividades do K-40 e dos radionuclídeos das séries radioatvias naturais do Urânio e do Tório nas rochas.

Amostra	K-40	Κ	Th-234	Pb-214	Bi-214	Ac-228	Pb-212	Bi-212	U _{ug/g} *
	(Bq/kg)	(mg/g)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)	100
R1	1241,00	39,46	29,07	27,53	23,66	38,95	40,40	43,55	2,36
	$\pm 47,82$	$\pm 1,52$	±2,95	$\pm 1,11$	$\pm 1,12$	±1,56	± 1,61	± 3,82	$\pm 0,24$
R3 Sã	1642,00	52,22	61,53	69,10	60,17	150,70	150,90	157,30	5,00
	$\pm 62,17$	± 1,98	± 5,07	±2,48	$\pm 2,39$	±4,99	± 5,46	± 7,91	$\pm 0,\!41$
R4	1616,00	51,39	52,56	55,29	45,66	136,60	143,10	141,40	4,27
	$\pm 61,24$	±1,96	$\pm 4,86$	± 2,03	±1,91	$\pm 4,56$	± 5,19	±7,32	$\pm 0,40$
R5	1756,00	55,84	30,05	28,37	25,40	56,69	57,15	57,04	2,44
	$\pm 66,12$	$\pm 2,10$	±3,77	±1,17	$\pm 1,21$	$\pm 2,10$	±2,22	$\pm 4,11$	$\pm 0,31$
R6	1243,00	39,53	20,46	19,28	17,04	48,68	52,11	51,32	1,66
	$\pm 48,23$	±1,53	± 3,43	$\pm 0,88$	$\pm 0,92$	±1,87	± 2,04	±4,39	$\pm 0,38$
R7	1339,00	42,58	17,52	15,09	14,00	32,59	36,06	33,18	1,42
	±50,73	±1,61	± 3,47	$\pm 0,71$	$\pm 0,75$	±1,33	± 1,45	± 2,96	$\pm 0,28$
R8	1531,00	48,69	< 10,87	16,12	13,72	70,11	73,63	71,91	< 0,88
	±58,68	$\pm 1,87$		±0,81	$\pm 0,85$	$\pm 2,58$	± 2,80	± 4,89	
R9	1318,00	41,91	12,04	12,30	10,80	45,10	49,00	47,75	0,98
	$\pm 50,98$	±1,62	±2,65	$\pm 0,64$	$\pm 0,70$	±1,76	± 1,93	± 3,99	$\pm 0,22$

* Os valores do U foram calculados a partir dos do Th-234

Da TABELA 1 observa-se que:

a concentração do Potássio em todas as amostras varia de aproximadamente 40 a 50 mg/g. São amostras muito ricas neste elemento, sem distinção de suas origens. Podemos então concluir que em termos de teor de Potássio essas amostras são

homogêneas, o que era de se esperar dada a alta concentração desse elemento no solo dessa região.

- em todas as amostras, dentro da faixa de erro de ~ 5% nas medidas, a concentração do Ac-228 é praticamente igual à do Pb-212. Considerando-se a meia vida relativamente curta do Ra-228 ($T_{1/2} = 5,7$ anos), pode-se supor, então, que todas elas estão em equilíbrio para a série radioativa do Th-232, o que significa que nos últimos 30 anos essas rochas não sofreram nenhum tipo de alteração.
- há uma grande dispersão nas medidas das concentrações do Th-234, Pb-214 e Bi-214 já que os erros envolvidos nelas são bastante grandes. Podemos no entanto, supor, levando em conta a faixa de erros, que as amostras R1, R3, R4, R5, R6, R7 e R9, estão em equilíbrio para a série radioativa do U-238.

As concentrações do Pb-214 e do Bi-214, nesse tipo de material deveriam ter o mesmo valor. Se por sua vez existir o equilíbrio, devem ser iguais às do Th-234. Se considerarmos os valores observados, vê-se que as concentrações do Th-234 coincidem, na maioria das vezes, com o do Bi-214 e em menor aproximação, devido ao erro, às concentrações do Pb-214. Daí concluir-se que essas amostras estão em equilíbrio para a série do U-238.

Na amostra R8 a concentração do Th-234 não foi medida por estar abaixo do valor de detecção.

O teor do Urânio (calculado através do Th-234) nessas amostras é mais preponderante nos granitos do que nos migmatitos. Em particular, o maciço granítico, que se estende da média baixa bacia (representado pelas amostras R3 e R4), é mais rico em Urânio do que as demais rochas. E, de uma maneira geral, os demais radionuclídeos seguem esta tendência: em média o teor dos elementos nos granitos é praticamente duas vezes superior aos observados nos migmatitos, talvez em decorrência do magmatismo ocorrido. Ou seja, o teor em Urânio nos granitos varia de 1,66 a 5 μg/g, ao passo que o dos migmatitos vão de 0,98 a 2,44 μg/g. Não obstante, estes teores estão conforme com a média obtida para as rochas graníticas (4,8 μg/g) ou de 2,7 μg/g para a crosta terrestre, em geral, segundo Taylor (Taylor, S.R., 1964).

BIBLIOGRAFIA

- Amaral, G.C. & Kawashita, K. 1967: *Determinação da Idade do Grupo Bambuí pelo Método Rb-Sr*, Anais do Congresso Brasileiro de Geologia, <u>21</u>. Curitiba, 1967 SBG, pp. 214-217;
- 2. Ivanovitch, M. & Harmon, R.S., 1982: Uranium Series Disequilibrium Applications to Environmental Problems. Oxford, Clarendon Press.
- Mantovani, M.S.M., Marques, L.S., Souza, M.A., Atalla, L.T., Civetta, L., Innocenti, F., 1985: *Trace element and Strontium isotope constraints on the* origin and evolution of Parará continental flood basalts of Sta. Catarina State (Southern Brazil. J. Petrol. <u>25</u>; 187-209.

- 4. Moreira-Nordemann, L.N., Sieffermann, G., 1979: Distribution of Uranium in Soil profiles of Bahia State-Brazil. Soil Science <u>127</u>, 275-280.
- 5. Moreira-Nordemann, L.N. 1993:*Hidroquímica da Bacia do Rio Buquira-Relatório Final FAPESP*
- 6. Pliler, R. & Adams, J.A.S., 1962: *The Distribution of Thorium and Uranium in a Pennsylvania weathering profile*. Geochim Cosmochim Acta <u>26</u> 1137-1146.
- 7. Rivera, A., 1981. Le Sodium-22 produit par le rayonnement cosmique et ses applications. France, Thèse de Doctorat d'État, Univ. Paris-Sud.
- Rivera A., Vasconcellos, M.B.A., Solíani Jr., E., Poupeau, G., 1987. *Concentrações de U, Th e K idades TL de areias costeiras do nordeste do Rio Grande do Sul.* 39^a Reunião da SBPC, Brasília 1987.
- 9. Sighinolfi & Sakai, 1977. Uranium and Thoriumin in Archean Granulite Facies terrain of Bahia (Brazil). Geochim J. II: 33-39.
- 10. Szabo, B.J. & Rosholt, J.N. 1982: *Superficial continental sediments*, in Ivanovitch, M. & Harmon, R.S. Uranium Series Disequilibrium. Applications to environmental problems. Oxford, Clarendon Press, 246-262.
- 11. Taylor, S.R. 1964: Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust: a new Table. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1273-1285.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho marca o início de uma colaboração entre o nosso Laboratório de Fracas Radioatividades com a Dra. Lycia Maria Moreira Nordemann INPE, S.J. dos Campos, a quem agradecemos por nos ceder suas amostras.



Fig. 1 – Esquema da Bacia do Rio Buquira



Fig. 2 – Fotografia detalhada da blindagem de chumbo, incluindo o detector com o seu criostato