



**CAPTAR**  
ciência e ambiente para todos

volume 2 • número 2 • p 17-25

## A água e os radionuclidos das famílias radioactivas naturais

Os radionuclidos de origem natural, e em particular os da série do urânio, estão presentes na água. A sua dissolução ocorre nas várias etapas do ciclo hidrológico, variando as concentrações e as proporções dos radionuclidos nas várias fases do ciclo. As águas subterrâneas são as que geralmente apresentam concentrações mais elevadas, sobretudo de urânio, rádio, radão e chumbo, que são controladas pelas condições físico-químicas dos aquíferos e pela geoquímica dos radionuclidos. A razão isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  sofre também modificações em várias fases do ciclo hidrológico e é especialmente elevada na água de aquíferos profundos.

### Palavras-chave

Urânio  
Rádio  
Radão  
Razões isotópicas  
Água para consumo  
Radioactividade

Fernando P. Carvalho\*

Instituto Tecnológico e Nuclear.

\* carvalho@itn.pt

ISSN 1647-323X



As proporções dos elementos radioactivos e as razões dos seus isótopos presentes na água podem ser reveladores das condições físico-químicas específicas do aquífero e da origem da massa de água. O seu estudo, para além da importância da determinação da radioactividade para a protecção do consumidor, tem pois aplicação nos estudos hidrogeológicos.

## O CICLO HIDROLÓGICO E OS RADIONUCLIDOS EM SOLUÇÃO NA ÁGUA

A água carrega-se de radionuclidos de origem natural, e também de radionuclidos de origem artificial, nalgumas fases do ciclo hidrológico (Figura 2).

### Radionuclidos na atmosfera

A água presente na atmosfera (vapor, nuvens,...) captura os iões dos radionuclidos de origem cosmogénica, como o  $^7\text{Be}$  e o  $^{14}\text{C}$ , e dos radionuclidos de origem «atmosférica» (i.e., formados na atmosfera) como os descendentes do gás radão,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$  (Chopin et al., 1995). Estes radionuclidos, bem como outros descendentes de período curto do radão, como o  $^{218}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ , etc., são iões positivos e facilmente são atraídos pelas

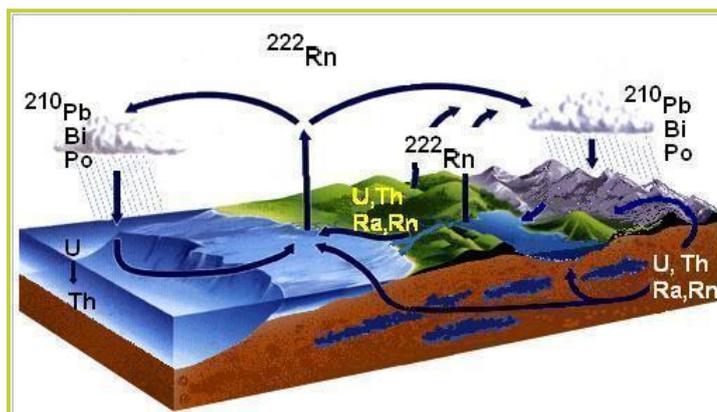


FIGURA 2: Radionuclidos de origem natural e artificial e o ciclo hidrológico.

cargas eléctricas das gotículas de água. Os radionuclidos associados a poeiras em suspensão na atmosfera podem também ser colectados pela água e parcialmente dissolver-se nela. A precipitação atmosférica (chuva, neve, granizo) transporta e deposita estes radionuclidos nos solos e nos oceanos. A água da chuva que chega ao solo, longe de ser uma água pura tem, na realidade, muitos elementos em solução e até poeiras que por vezes lhe dão cor acentuada. Pode, assim, conter também quantidades vestigiais de radioelementos, como o urânio e o rádio, dissolvidos das poeiras em suspensão. Mas estas concentrações são muito menores que as dos radionuclidos descendentes do radão.

A concentração média de  $^{210}\text{Pb}$  e de  $^{210}\text{Po}$  na água da chuva, na zona de Lisboa, embora muito variável ao longo do ano, é respectivamente de  $82 \pm 32 \text{ mBq}^\text{c} \text{ L}^{-1}$  e  $12 \pm 6 \text{ mBq} \text{ L}^{-1}$  (média de 5 anos) (Carvalho, 1990).

A análise dos desequilíbrios radioactivos entre os descendentes radioactivos do  $^{222}\text{Rn}$  atmosférico,  $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  permite estabelecer uma cronologia ou “idade” dos aerossóis. Com o recurso a este método aplicado à precipitação e aos aerossóis, determinou-se o tempo médio de residência dos aerossóis na atmosfera na região de Lisboa, o qual em média é de 4 dias (Carvalho, 1995).

<sup>c</sup> Becquerel – unidade do sistema internacional (SI) derivada para radioactividade e que corresponde à taxa de desintegração ou de transformação de um núcleo por segundo. É representada pelas letras Bq e recebeu este nome em homenagem ao físico francês Antoine Henri Becquerel que ganhou o prémio Nobel em conjunto com Pierre e Marie Curie pelos trabalhos que conduziram à descoberta da radioactividade. MBq corresponde a megabecquerel ( $10^6 \text{ Bq}$ ).

### Radionuclidos nas águas continentais

A deposição da precipitação atmosférica contribui para a radioactividade das águas superficiais, mas as águas superficiais também dissolvem directamente os elementos radioactivos da crosta terrestre. Assim, é conhecido que os lagos contêm radionuclidos em solução sendo, em parte, neles descarregados pelos cursos de água que os dissolvem nas respectivas bacias de drenagem.

Os rios transportam também uma carga significativa de radionuclidos de origem terrígena para os mares costeiros. Por exemplo, o Rio Tejo transporta em solução urânio, tório e todos os radionuclidos das séries naturais. Na zona de Valada do Ribatejo, a concentração de  $^{238}\text{U}$  é  $6,1 \pm 0,3 \text{ mBq L}^{-1}$ , de  $^{234}\text{U}$  é  $8,9 \pm 0,5 \text{ mBq L}^{-1}$ , do  $^{226}\text{Ra}$  é de  $0,88 \pm 0,02 \text{ mBq L}^{-1}$ , do  $^{210}\text{Pb}$  é de  $0,8 \pm 0,3 \text{ mBq L}^{-1}$  e do  $^{210}\text{Po}$  é de  $0,59 \pm 0,05 \text{ mBq L}^{-1}$  todos eles em solução na água do Rio Tejo (Carvalho, 1997).

Os rios transportam também uma carga importante de radionuclidos associados à matéria em suspensão e, simultaneamente, transportam  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  e muitos outros elementos em solução e em suspensão. A passagem da carga de elementos de origem terrígena pelos estuários, que são um importante filtro e reactor químico, introduz significativas alterações nas proporções e nas formas físico-químicas dos elementos transportados pelos rios e descarregados no mar.

Na passagem pelos estuários, o urânio ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ) tem um comportamento conservativo e a alteração da sua concentração em solução acompanha geralmente a linha de mistura das águas ou mistura de salinidades. O tório ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ), um elemento pouco solúvel, passa para o oceano associado à matéria particulada e a sua dissolução não sofre variações significativas. O rádio ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ) das partículas em suspensão tende a dissolver-se e a sua concentração em solução aumenta em comparação com a concentração na água doce. Já o  $^{210}\text{Pb}$  e o  $^{210}\text{Po}$  passam por complexos processos de dissolução e re-precipitação no meio estuarino (Figura 3). Cerca de 1/3 da actividade de  $^{210}\text{Pb}$  e de  $^{210}\text{Po}$  que entra no estuário é descarregada para o mar costeiro na fase solúvel e os restantes 2/3 são retidos no estuário ou transferidos na fase particulada para o mar costeiro (Carvalho, 1997).

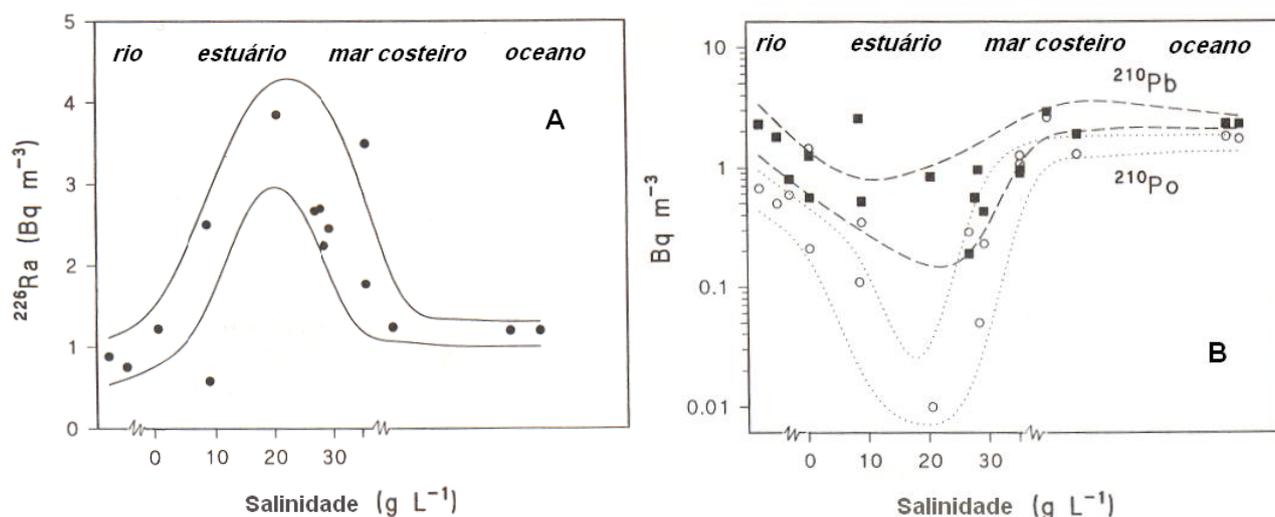


FIGURA 3: Dinâmica de diferentes radionuclidos no estuário do rio Tejo. A) Concentração de  $^{226}\text{Ra}$  em solução. A área entre as duas curvas indica a variação de  $^{226}\text{Ra}$  no Rio Tejo, desde a água doce, através do estuário e até ao oceano. B) Concentrações de  $^{210}\text{Pb}$  (quadrados a cheio) e  $^{210}\text{Po}$  (círculos ocios) em solução na água do Rio Tejo, através do estuário, e até ao oceano (adaptado de Carvalho, 1997).

### Radionuclídeos na água do mar

As concentrações actuais dos radionuclídeos primordiais na água dos oceanos são o resultado de um processo com milhões de anos. Radionuclídeos como o urânio tiveram tempo, à escala geológica, para se dissolver e misturar, de tal forma que a sua concentração nos oceanos é hoje relativamente uniforme sendo em média de  $3,3 \mu\text{g L}^{-1}$  praticamente na totalidade na fase solúvel (Carvalho, 1990). No entanto, na água dos oceanos os radionuclídeos da série do urânio não se encontram em equilíbrio radioactivo e a razão isotópica  $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U} = 1,14 \pm 0,03$ . Voltaremos a este assunto mais adiante.

O tório ( $^{232}\text{Th}$ ) em solução na água do mar é escasso pois este é um elemento de muito baixa solubilidade. Na realidade, até o  $^{234}\text{Th}$  à medida que se forma pela desintegração radioactiva do  $^{238}\text{U}$  (em solução), é rapidamente adsorvido pelas partículas em suspensão sendo removido da fase solúvel para a fase particulada e, por sedimentação das partículas, o  $^{234}\text{Th}$  (juntamente com os outros isótopos do tório) é continuamente removido da camada superficial para as camadas mais profundas do oceano. O desequilíbrio  $^{234}\text{Th} / ^{238}\text{U}$  na fase dissolvida permite, aliás, determinar a taxa de remoção das partículas da camada superficial dos oceanos.

Já o  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  depositados da atmosfera na superfície dos oceanos, têm outros tempos de residência, diferentes do  $^{234}\text{Th}$ , mas são igualmente removidos da camada superficial dos oceanos e transportados pelo fluxo de partículas. A sua acumulação nos sedimentos do fundo permite estabelecer a cronologia das camadas sedimentares e determinar a taxa de sedimentação.

Em virtude destes processos de adsorção e sedimentação, a distribuição dos radioelementos em solução na coluna de água não é uniforme. A Figura 4 mostra as concentrações típicas dos radionuclídeos dissolvidos na coluna de água do Atlântico Nordeste, ao largo de Portugal (Carvalho, 1990).

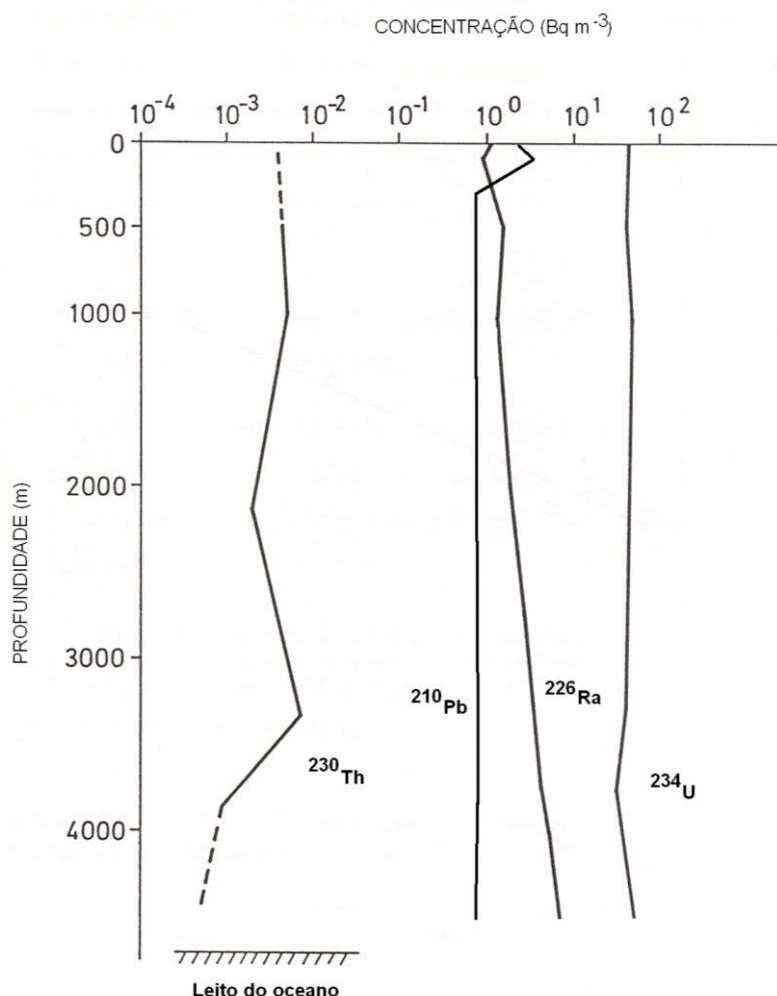


FIGURA 4: Relação entre a profundidade as concentrações de diferentes radionuclídeos na coluna de água do Atlântico Nordeste.

<sup>d</sup> Razão isotópica – razão entre dois isótopos, sendo que isótopos são átomos de um mesmo elemento químico cujos núcleos possuem o mesmo número de prótons, mas um número diferente de neutrões.

### Radionuclidos nas águas subterrâneas

As águas doces e a água dos oceanos infiltram-se nas massas rochosas da crosta e, circulando nas fracturas e nos poros das rochas cristalinas, acabam por se carregar de elementos constituintes das rochas. A permanência da água nos poros das rochas, onde pode ter tempos de residência muito variáveis atingindo milhões de anos, facilita a dissolução de elementos radioactivos primordiais. As águas provenientes de aquíferos profundos apresentam, frequentemente, concentrações elevadas de urânio, rádio e radão e revelam-se nas ressurgências como «águas naturalmente radioactivas». Na realidade, frequentemente, são mais radioactivas que as águas de superfície. Vejamos alguns resultados de águas analisadas em Portugal.

Nas águas subterrâneas profundas, especialmente nas águas minerais gasocarbónicas, é frequente encontrar elevadas concentrações de rádio ( $^{226}\text{Ra}$ ) e de radão ( $^{222}\text{Rn}$ ) dissolvidos. Nestas águas as concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  podem exceder  $1 \text{ Bq L}^{-1}$  e as concentrações de radão podem exceder  $1000 \text{ Bq L}^{-1}$ . Nas águas de superfície o  $^{226}\text{Ra}$  dissolvido raramente atinge  $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$  e o radão geralmente não excede  $10 \text{ Bq L}^{-1}$ .

As águas de captações subterrâneas mais ou menos profundas (furos de 50 a 200 m), sobretudo nas regiões do maciço antigo, nas Beiras e no Alto Alentejo, apresentam também teores mais elevados de radionuclidos das séries naturais que as águas de superfície. Naquelas águas a radioactividade total frequentemente atinge valores próximos, ou mesmo superiores, aos limites recomendados para as águas destinadas ao consumo humano, isto é,  $0,5$  e  $1,0 \text{ Bq L}^{-1}$  respectivamente para a radioactividade alfa e beta totais. Em contrapartida, nas águas de superfície as concentrações dos radionuclidos emissores alfa e beta em solução são geralmente baixas e não excedem os limites recomendados (Carvalho et al., 2004).

Nas águas subterrâneas as concentrações de urânio dissolvido (U total) estão positivamente correlacionadas ( $p < 0,10$ ) com a concentração de sais dissolvidos e, sobretudo nas águas hipersalinas (mais mineralizadas), são mais elevadas que as concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  (Figura 5). Contudo, nas águas hiposalinas as concentrações mais elevadas são, por vezes, do  $^{210}\text{Po}$  e não de urânio (Carvalho et al., 2004).

As razões isotópicas  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  têm também tendência para ser mais elevadas nas águas subterrâneas que nas águas de superfície. Enquanto nas águas de superfície esta razão

isotópica é de  $1,03 \pm 0,13$  ( $n=25$ ), nas águas subterrâneas é de  $3,13 \pm 4,16$  ( $n=13$ ) (Figura 6). Simultaneamente, enquanto nas águas de superfície não há variação significativa da razão isotópica com a concentração total do urânio, nas águas subterrâneas observa-se uma tendência de associação das razões

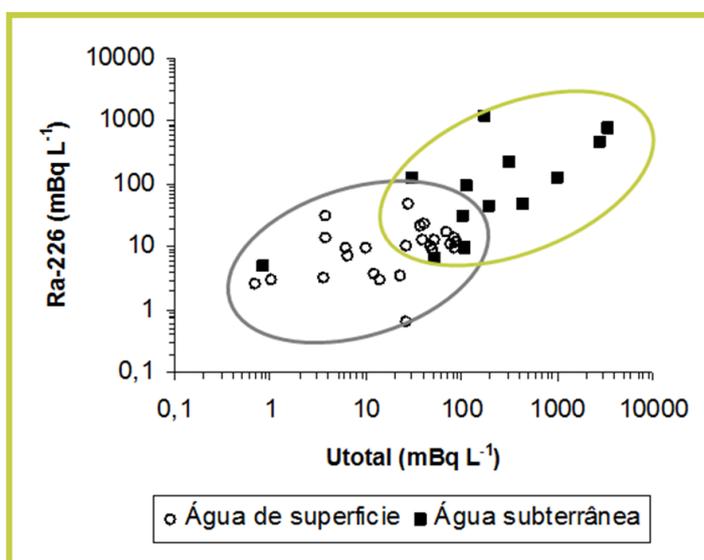


FIGURA 5: Águas continentais - concentração de  $^{226}\text{Ra}$  em função da concentração do urânio na água.

isotópicas mais elevadas com as concentrações de urânio mais altas. A razão isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  chega a atingir valores de cerca de 15 em algumas águas subterrâneas, e, por vezes, este valor elevado está relacionado com a idade do aquífero.

### GEOQUÍMICA DOS RADIONUCLIDOS

A ocorrência e a distribuição dos radionuclidos nas águas subterrâneas são controladas primariamente pela geologia local e geoquímica. Esta ocorrência não reflecte nem é controlada pelas características geológicas das camadas superficiais, mas reflecte as condições do aquífero (Ivanovich e Harmon, 1992).

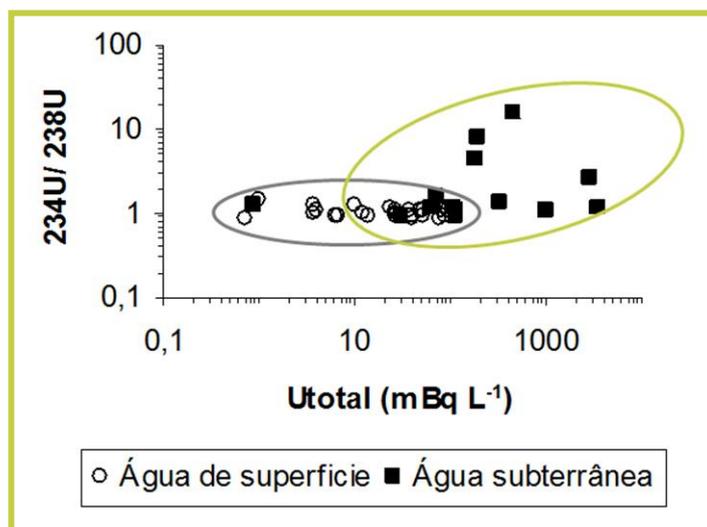


FIGURA 6: Águas continentais: razão isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  em águas de superfície e águas subterrâneas.

Para que os radionuclidos descendentes do urânio ou do tório estejam presentes em concentrações significativas na água, os radionuclidos progenitores têm de estar presentes nas rochas do aquífero. Cada radionuclido descendente tem características químicas únicas, bem como solubilidade, mobilidade, e período de semi-desintegração que podem diferir muito das propriedades do radionuclido progenitor. Por esta razão, frequentemente os radionuclidos progenitores e descendentes não se encontram juntos em concentrações semelhantes na água. Por exemplo, é frequente o  $^{238}\text{U}$  (ou o  $^{234}\text{U}$ ) e o  $^{226}\text{Ra}$ , ou o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{222}\text{Rn}$ , ou o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{210}\text{Pb}$ , não estarem simultaneamente presentes em concentrações elevadas na mesma água.

O transporte dos radionuclidos em solução depende em grande parte da sua solubilidade na água. O urânio, por exemplo, é muito solúvel nas águas subterrâneas bicarbonatadas ricas em oxigénio, com baixos valores de sólidos totais em solução. O urânio é também transportado em solução nas águas superficiais, ricas em oxigénio, como  $\text{U}^{+6}$ . A solubilidade do urânio é aumentada pela presença de carbonato, fosfato, fluoreto e substâncias húmicas em solução com as quais o urânio forma complexos solúveis. O urânio é menos solúvel, e menos móvel, em águas subterrâneas redutoras (pobres em oxigénio) e permanece no estado sólido, fortemente ligado à rocha no aquífero, como  $\text{U}^{+4}$ .

Ao contrário do urânio, o rádio é mais móvel em águas cloretadas ricas em oxigénio com elevado teor de sólidos totais em solução. Quando a água subterrânea é redutora, níveis elevados de  $^{226}\text{Ra}$  estão geralmente presentes e explicam os valores elevados de actividade alfa total. Quando a água subterrânea é oxidante, apenas concentrações baixas de  $^{226}\text{Ra}$  estão associadas à actividade alfa total, mesmo que esta seja elevada.

Estudos sobre águas subterrâneas efectuados em vários países mostraram que os valores de potencial de oxi-redução (Eh) e acidez (pH) são os parâmetros mais importantes no controlo das concentrações de urânio e rádio em solução (Ivanovich e Harmon, 1992).

## DESEQUILÍBRIO RADIOACTIVO DOS ISÓTOPOS DO URÂNIO

A razão isotópica entre as actividades específicas de  $^{238}\text{U}$  (progenitor) e  $^{234}\text{U}$  (descendente) em equilíbrio radioactivo secular, é igual á unidade num sistema fechado, isto é, sem perdas ou entradas de radioisótopos. Verifica-se que assim é em muitas rochas. Contudo, há compartimentos do ambiente em que esta razão isotópica se afasta da unidade. Nas águas continentais de superfície, por exemplo em lagos, é comum que a razão isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  seja muito próxima ou igual á unidade, como vimos acima, traduzindo uma dissolução semelhante dos dois isótopos. Na descarga dos rios para os mares costeiros a razão  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  frequentemente é já superior à unidade e, na camada superficial dos oceanos, a razão  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  de 1,14, é resultante da dissolução preferencial - globalmente, ao nível da litosfera - do  $^{234}\text{U}$  relativamente ao  $^{238}\text{U}$ .

Já nas águas subterrâneas, é frequente a razão  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  exceder largamente a unidade. Estes valores elevados revelam a existência de um processo que favorece a dissolução do  $^{234}\text{U}$  da rocha relativamente ao  $^{238}\text{U}$ . Com base nas propriedades químicas, os dois isótopos têm o mesmo comportamento e são igualmente solubilizados. Contudo, há um mecanismo físico que intervém e facilita a maior solubilização do  $^{234}\text{U}$  comparativamente ao  $^{238}\text{U}$ . Trata-

se da dissolução adicional dos átomos de «recuo», deslocados ou mesmo ejectados da malha cristalina aquando da desintegração alfa do núcleo de  $^{238}\text{U}$ . A formação do  $^{234}\text{Th}$ , e de seguida a desintegração radioactiva beta do  $^{234\text{m}}\text{Pa}$ , facilita o contacto deste nuclido com moléculas de oxigénio e radicais livres que por sua vez favorece a oxidação para  $^{234}\text{U}^{6+}$  (solúvel). Este mecanismo de dissolução preferencial de  $^{234}\text{U}$ , por modificação da forma física associada às desintegrações radioactivas que se iniciam no átomo de  $^{238}\text{U}$ , soma-se ao mecanismo de dissolução química idêntica para ambos os isótopos de urânio presentes na rocha na forma reduzida  $\text{U}^{4+}$  (Figura 7) (Ivanovich e Harmon, 1992; Suksi et al., 2006).

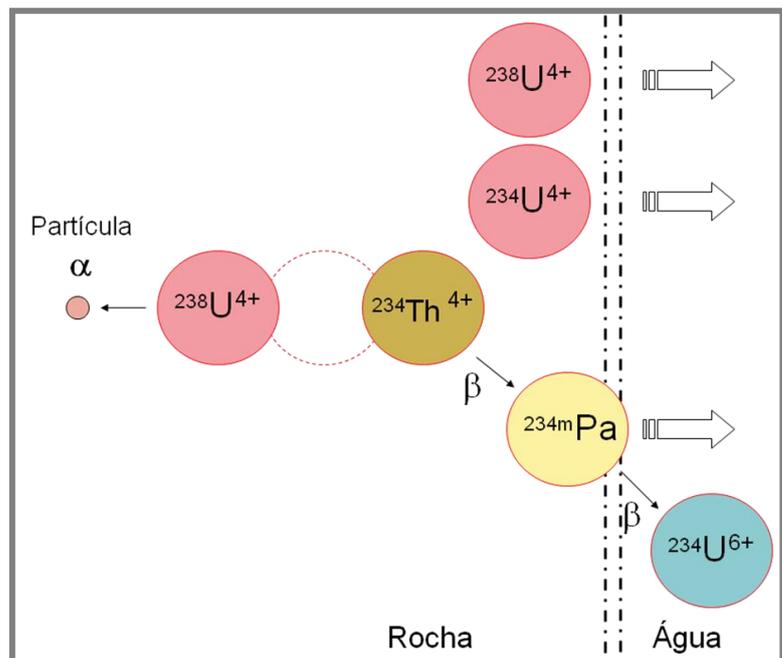


FIGURA 7: Modelo explicativo da dissolução dos isótopos de urânio da rocha para a água intersticial. Dissolução por mecanismos químicos para  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  e mecanismo físico de recuo do núcleo, após desintegração alfa do átomo de  $^{238}\text{U}$ , facilitando a dissolução suplementar de  $^{234}\text{U}$ .

Admite-se actualmente que as razões isotópicas  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  elevadas traduzem as condições redox do aquífero e tempos de residência muito longos da água nesses aquíferos (Suksi et al., 2006).

## CONCLUSÃO

Os radionuclídeos das séries naturais, e especialmente os da série do urânio, estão presentes em todas as etapas do ciclo hidrológico. Contudo, os radionuclídeos mais abundantes não são sempre os mesmos em cada etapa e as razões isotópicas, como a razão  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , podem também variar em função das condições físico-químicas do meio.

Compreender a origem dos radionuclídeos dissolvidos na água é uma parte importante do estudo do ciclo da água no ambiente. Por sua vez, os dados da radioatividade e dos desequilíbrios isotópicos podem contribuir para elucidar as condições físico-químicas dos aquíferos profundos, bem como o comportamento (mistura, circulação, idade, ...) das massas de água. Conhecer estes parâmetros é essencial para caracterizar e conhecer bem os recursos de aquíferos profundos a fim de melhor os gerir.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- UNSCEAR (2000). Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). United Nations, New York.
- Carvalho FP (2006). A radioatividade na água para consumo. *Tecnologia da Água* 46 (Nov/Dez 2006): 54-61.
- Chopin G, Liljezin JO, Rydberg J (1995). Radiochemistry and Nuclear Chemistry. 2nd Edition. Butterworth-Heinemann Pub, Oxford, 720pp.
- Carvalho FP (1990). Contribution a l' étude du cycle du Polonium-210 et du Plomb-210 dans l'environnement. Thèse de Doctorat. Université de Nice Sophia-Antipolis, Nice, 398 pp.
- Carvalho FP (1995). Origins and concentrations of  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  and  $^{210}\text{Po}$  in the surface air at Lisbon, Portugal, at the Atlantic edge of the European continental landmass. *Atmospheric Environment* 29 (15): 1809-1819.
- Carvalho FP (1997). Distribution, cycling and mean residence time of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in the Tagus estuary. *The Science of the Total Environment* 196: 151-161.
- Carvalho FP, Madruga MJ, Oliveira JM, Lopes I, Sequeira MM, Ferrador GC (2004). Qualidade Radiológica da Água para Consumo em Portugal: Águas de Superfície e Águas Subterrâneas. 11º Encontro Nacional de Saneamento Básico, Faro, Universidade do Algarve, 12 a 15 Outubro 2004. Livro de Resumos pp. 180-181 (Versão integral em CD).
- Ivanovich M, Harmon RS (1992). Uranium-series Disequilibrium. Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences, 2nd Ed. Oxford Science Publication, Oxford, 910pp.
- Suksi J, Rasilainen K, Marcos N (2006). U isotopic fractionation- a process characterizing groundwater systems. In: BJ Merkel, A Hasche-Berger (eds.), Uranium in the Environment: Mining Impacts and Consequences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 683-690.